

Treball Final de Carrera

*Obtenció d'estruvita a partir de la fracció
líquida digerida de purins de vaca*

Míriam Cerrillo Moreno

Enginyeria Tècnica Agrícola, especialitat d'Indústries Agràries i Alimentàries

Directors: August Bonmatí Blasi i Jordi Palatsi Civit (GIRO Centre Tecnològic)

Avalador: Xavier Serra Jubany

Vic, gener de 2012

Agraïments

Vull expressar el meu agraïment a les següents persones i entitats:

Al GIRO Centre Tecnològic, on he pogut portar a terme aquest projecte, i a tots els companys que hi he trobat. En especial, als meus directors de projecte, l'August Bonmatí Blasi i el Jordi Palatsi Civit, per tot el temps que m'han dedicat i el recolzament rebut.

I, finalment, a la meva família, perquè estan sempre al meu costat.

ÍNDEX

RESUM.....	3
ABSTRACT.....	4
1 INTRODUCCIÓ	5
1.1 LES DEJECCIONS RAMADERES	5
1.2 EL NITROGEN AL SÒL AGRÍCOLA	9
1.3 EL FÒSFOR AL SÒL AGRÍCOLA	12
1.4 LA GESTIÓ DE LES DEJECCIONS RAMADERES	14
1.5 TECNOLOGIES DE TRACTAMENT	18
1.6 OBTENCIÓ D'ESTRUVITA.....	23
1.6.1 Paràmetres de procés	23
1.6.2 Formació d'estruvita a partir residus orgànics complexes	25
1.6.3 Experiències a escala industrial	25
1.7 OBJECTIUS	27
2 MATERIALS I MÈTODES.....	28
2.1 CAS D'ESTUDI	28
2.2 MÈTODES ANALÍTICS.....	36
2.2.1 pH	37
2.2.2 Alcalinitat	38
2.2.3 Nitrogen amoniacal i Nitrogen Kjeldhal	39
2.2.4 Fòsfor total	42
2.2.5 Sòlids totals i sòlids volàtils	44
2.2.6 Cromatografia iònica	45
2.2.7 CHN	48
2.2.8 Microscòpia	50
2.3 ANÀLISI ESTADÍSTIC	51
2.4 SUBSTRATS UTILITZATS	52
2.4.1 Solució sintètica	52
2.4.2 Fracció líquida digerida de purí de vaca	53
2.4.3 Fracció líquida digerida centrifugada de purí de porc.....	54
2.5 MUNTATGES EXPERIMENTALS I ASSAIGS REALITZATS	55
2.5.1 Assaigs en discontinu.....	55
2.5.1.1 Muntatge experimental	55
2.5.1.2 Procediment experimental assaigs discontinus amb solució sintètica	56
2.5.1.3 Procediment experimental assaigs discontinus amb fracció líquida digerida de purí vaquí	58
2.5.2 Assaigs en continu	60
2.5.2.1 Muntatge experimental reactor continu	60
2.5.2.2 Procediment experimental assaigs en continu amb solució sintètica.....	65
2.5.2.3 Procediment experimental assaigs en continu amb fracció líquida centrifugada de purí de porc	66

2.6	AVALUACIÓ TÈCNIC-ECONÒMICA.....	69
2.6.1	Balanç de matèria i energia	69
2.6.2	Balanç agronòmic.....	69
2.6.3	Balanç econòmic	69
3	RESULTAT	70
3.1	RESULTATS EXPERIMENTALS.....	70
3.1.1	Assaigs en discontinu amb solució sintètica	70
3.1.1.1	Influència del pH	70
3.1.1.2	Influència de la temperatura	72
3.1.1.3	Influència de la velocitat d'agitació.	73
3.1.1.4	Influència de l'alcalinitat.	74
3.1.1.5	Característiques estruvita obtinguda	76
3.1.1.6	Conclusions assaigs discontinus amb solució sintètica	83
3.1.2	Assaigs en discontinu amb fracció líquida digerida de purí vaquí	84
3.1.2.1	Caracterització de la fracció líquida de purí.....	84
3.1.2.2	Influència del pH.	86
3.1.2.3	Influència del contingut de Sòlids Totals i Fosfats.....	92
3.1.2.4	Conclusions assaigs discontinus amb FLD	99
3.1.3	Optimització dels paràmetres de procés en continu	100
3.1.3.1	Assaigs continus amb solució sintètica	100
3.1.3.2	Assaigs continus amb fracció líquida digerida de purí.	109
3.2	AVALUACIÓ DE LA NOVA ESTRATÈGIA DE GESTIÓ	122
3.2.1	Preu de venda de l'estruvita.....	122
3.2.2	Balanç de massa i econòmic	123
3.2.3	Balanç agronòmic.....	127
3.3	ALTRES RESULTATS	128
3.3.1	Planta pilot de precipitació d'estruvita.....	128
3.3.2	Participació en jornades	129
4	CONCLUSIONS	130
5	TREBALLS FUTURS.....	132
6	BIBLIOGRAFIA.....	133
7	ANNEX.....	139

Resum de Treball Final de Carrera
Enginyeria Tècnica Agrícola, Especialitat d'Indústries Agràries i Alimentàries

Títol: Obtenció d'estruvita a partir de la fracció líquida digerida de purins de vaca
Paraules clau: Estruvita, recuperació de nutrients, tractament de dejeccions ramaderes, purins de vaca, digestió anaeròbia
Autor: Míriam Cerrillo Moreno
Direcció: August Bonmatí Blasi i Jordi Palatsi Cívít
Avalador: Xavier Serra Jubany
Data: gener 2012

Resum

Actualment a Catalunya existeixen zones amb importants limitacions per l'aplicació de purins al sòl, pel que és imprescindible trobar alternatives de gestió i tractament que permetin l'aprofitament adequat dels recursos continguts a les dejeccions ramaderes sense afectar el medi. La digestió anaeròbia és una de les tècniques utilitzades en el tractament de les dejeccions ramaderes. L'efluent líquid que s'obté d'aquest tractament no modifica el contingut de nitrogen i fòsfor i per tant ha de ser gestionat correctament.

L'objectiu general d'aquest projecte és avaluar la precipitació d'estruvita (sal de magnesi, amoni i fosfat) com una alternativa de gestió de l'efluent líquid d'una planta de digestió anaeròbia i compostatge que tracta dejeccions ramaderes conjuntament amb altres residus orgànics. S'han avaluat els efectes dels diferents paràmetres operacionals en la formació d'estruvita (pH, temperatura, velocitat d'agitació, alcalinitat), mitjançant assaigs en discontinu amb solució sintètica. A continuació s'ha procedit a obtenir estruvita a partir de la fracció líquida digerida de purí (FLD), en assaigs en discontinu per estudiar l'efecte del contingut de matèria orgànica i sòlids Totals (ST), així com el contingut en fosfats i el pH de reacció. Finalment, s'han optimitzat els paràmetres de procés en continu, mitjançant la posada en marxa d'un reactor a escala de laboratori i estudi de l'efecte de la velocitat d'agitació i de la introducció del stripping de CO₂, tant amb solució sintètica com amb la fracció líquida digerida del purí.

Dels resultats obtinguts es pot concloure que els factors que tenen una major influència en el procés d'obtenció d'estruvita són el pH (el pH òptim es situa al voltant de 9), i la presència de matèria orgànica i sòlids ens suspensió, que interfereix de forma quantitativa i qualitativa en la formació de l'estruvita. En el procés en continu s'ha aconseguit reduccions d'un 84% i 98% d'amoni i fòsfor respectivament, obtenint-se estruvita que pot ser utilitzada com a fertilitzant d'alliberació lenta.

Es pot concloure que la precipitació d'estruvita és una bona alternativa per millorar la gestió de les dejeccions ramaderes alhora que permet recuperar nutrients i tancar cicles. La combinació amb un tractament previ que elimini la matèria orgànica, com podria ser la digestió anaeròbia, i una separació de fases, per eliminar els sòlids en suspensió, es presenta com una configuració amb molts avantatges.

Final Degree Project Summary

Agricultural Engineering, Farming and Food Industries

Title: Struvite obtention from liquid fraction of digested dairy manure

Keywords: Struvite, nutrient recovery, manure management, dairy manure, anaerobic digestion

Author: Míriam Cerrillo Moreno

Director: August Bonmatí Blasi i Jordi Palatsi Cívit

Avalador: Xavier Serra Jubany

Date: January 2012

Summary

Nowadays, there are areas in Catalonia with restrictions on manure application to cropland due to the high livestock production. It is necessary to find new management and treatment strategies in order to improve handling of the nutrients contained in manure and reduce the environmental impact. Anaerobic digestion is one of the treatments technologies most widely used; nevertheless the effluent obtained in this treatment contains all the initial nitrogen and phosphorus, so it has to be correctly managed.

The main objective of this project is to evaluate struvite precipitation (magnesium, ammonium and phosphate salt) as an alternative to manage the liquid fraction of an anaerobic digestion and composting plant that treats manure together with other organic wastes. The effect of different parameters has been evaluated (pH, temperature, mixing velocity, buffer capacity) in batch assays with synthetic solution. Batch assays with the liquid fraction of digested slurry were also performed in order to assess the effect of the initial organic matter and suspended solids content, as well as phosphate content and operational pH. Finally, mixing velocity and simultaneous stripping of CO₂, with both synthetic solution and digested manure, have been assessed in a continuous lab-scale reactor.

It is worth to highlight that the factors with greater effect on struvite precipitation are pH (with an optimum around 9) and organic matter and suspended solid content, which interfere qualitatively and quantitatively in struvite formation. In the continuous process, the ammonia and phosphorus removal efficiency reported were 84% and 98%, respectively, with the production of struvite that can be used as a slow-release fertilizer.

It can be concluded that, struvite precipitation is a treatment technology that can improve manure management while recovers and recycles nutrients. The combination with a previous treatment to remove organic matter, as anaerobic digestion, and a mechanical separation to remove suspended solids, is a treatment strategy with great advantages.

1 INTRODUCCIÓ

1.1 LES DEJECCIONS RAMADERES

Els purins es defineixen com la mescla de dejeccions del bestiar, tant líquides com sòlides, resultat del tipus d'alimentació, del maneig del jaç, i l'aigua de la neteja o de la refrigeració. El contingut d'aigua és elevat, amb valors que normalment superen el 90%.

Les principals característiques dels purins són (Teira, 2008):

- Té una relació C/N baixa, és a dir, no fermenta aeròbiament de forma espontània o bé ho fa a baixa intensitat (imperceptiblement; es degrada lentament en condicions anaeròbiques o quasi més que no pas fermenta), és un fertilitzant que pràcticament no té valor orgànic sinó valor mineral.
- La major part del nitrogen que conté hi és present en forma amoniacal.
- Té un pH bàsic, tamponat (per carbonats, amoníac i àcids grassos volàtils), té una conductivitat elèctrica (CE) elevada.
- Té un contingut d'aigua molt elevat.
- Conté nutrients secundaris, micronutrients i metalls pesants.
- Conté microorganismes fecals i patògens.

La quantitat de nitrogen que s'excreta anualment en una explotació ramadera depèn del nombre de places i l'espècie animal. A la Taula 1.1.1 i la Taula 1.1.2 es mostra la composició típica del purí porcí i boví en funció de la tipologia de l'explotació.

Taula 1.1.1 Composició del purí de porcí. *Font: Navés i Torres (1999)*

Composició	Explotació Engreix	Explotació Reproducció
Matèria seca (%smf)	11,10 ± 4,17	9,18 ± 3,30
N orgànic (kg/m ³)	3,00 ± 0,97	1,97 ± 0,65
N total (kg/m ³)	7,65 ± 2,18	5,17 ± 1,27
P ₂ O ₅ (kg/m ³)	6,52 ± 2,88	5,91 ± 2,39
K ₂ O (kg/m ³)	4,47 ± 2,01	2,31 ± 0,83
Conductivitat Elèctrica (dS/m)	25,40 ± 7,26	15,00 ± 0,40

Taula 1.1.2 Composició del purí de boví. *Font: Mangado (2006); Martínez-Suller (2008)*

Composició	Explotació Lletera	Explotació Carn
Matèria seca (%smf)	7,89 ± 0,62	1,56 ± 0,01
N amoniacal (kg/m ³)	1,40 ± 0,08	1,62 ± 0,01
N total (kg/m ³)	3,30 ± 0,23	2,07 ± 0,01
P ₂ O ₅ (kg/m ³)	0,41 ± 0,02	1,02 ± 0,01
K ₂ O (kg/m ³)	0,85 ± 0,05	3,29 ± 0,02
Conductivitat Elèctrica (dS/m)	14,99 ± 0,56	14,72 ± 0,04

Pel que fa a la producció de purí per cap de bestiar és molt variable, però existeixen valors estàndards definits per les autoritats competents. A la Taula 1.1.3. es recullen els valors definits pel Departament d'Agricultura, Ramaderia, Pesca, Alimentació i Medi Natural.

Taula 1.1.3 Coeficients de producció de purí i fems per espècie animal. *Font: Annex 2 del Decret 136/2009*

Espècie	Categoria	Kg N/ plaça i any	Purí (m³/plaça i any)	Fem (tn/plaça i any)	Densitat del fem (tn/m³)
Vaquí llet	Femelles	80,22	14	18	0,8
	Sementals	80,22	9	12	
	Cria	5,7	0,4	0,6	
	Reposició	40,0	5,5	7	
	Engreix	28,97	3,6	4	
Boví carn	Reproductors	53,15	9	12	0,8
	Cria	7,7	0,5	0,7	
	Reposició	40,0	5,5	7	
	Engreix	28,97	3,6	4	
Porcí	Femelles	15	5,1	2,25	0,8
	Sementals	18	6,12	6,48	
	Garrins (6-20 kg)	1,19	0,41	0,25	
	Reposició	8,5	2,5	1,14	
	Engreix	7,25	2,15	1	

La quantitat de purins que es genera actualment a Catalunya es considera que és de 16.000.000 m³ a l'any, produint unes 120.000 tones de nitrogen d'origen ramader. El 43% d'aquesta producció de nitrogen prové de la ramaderia porcina, el sector boví en genera el 30% i l'aviram suposa el 21% del total (ACA, 2005).

Si expressem la producció de purí (Figura 1.1.1) en funció de la superfície agrària útil (SAU) que podria absorbir-la, obtindrem la Figura 1.1.2, indicativa de la pressió a la que es troba sotmesa un determinat territori, en aquest cas a nivell de comarca. Destacar que les comarques d'Osona i Pla de l'Estany són on es genera més nitrogen per hectàrea de SAU.

El nitrogen és un nutrient fonamental per a plantes i animals. Aquestes l'absorbeixen en grans quantitats, per la qual cosa juntament amb el fòsfor i el potassi se l'anomena macronutrient. És amb gran freqüència un factor limitant de la producció de les plantes; de fet després de les disponibilitats d'aigua, la de nitrogen per part dels cultius és, a nivell mundial, el segon factor limitant de la producció. És per tant evident que un subministrament adequat de nitrogen als cultius és bàsic per a la sostenibilitat dels sistemes agrícoles (Boixadera *et al.*, 2000).

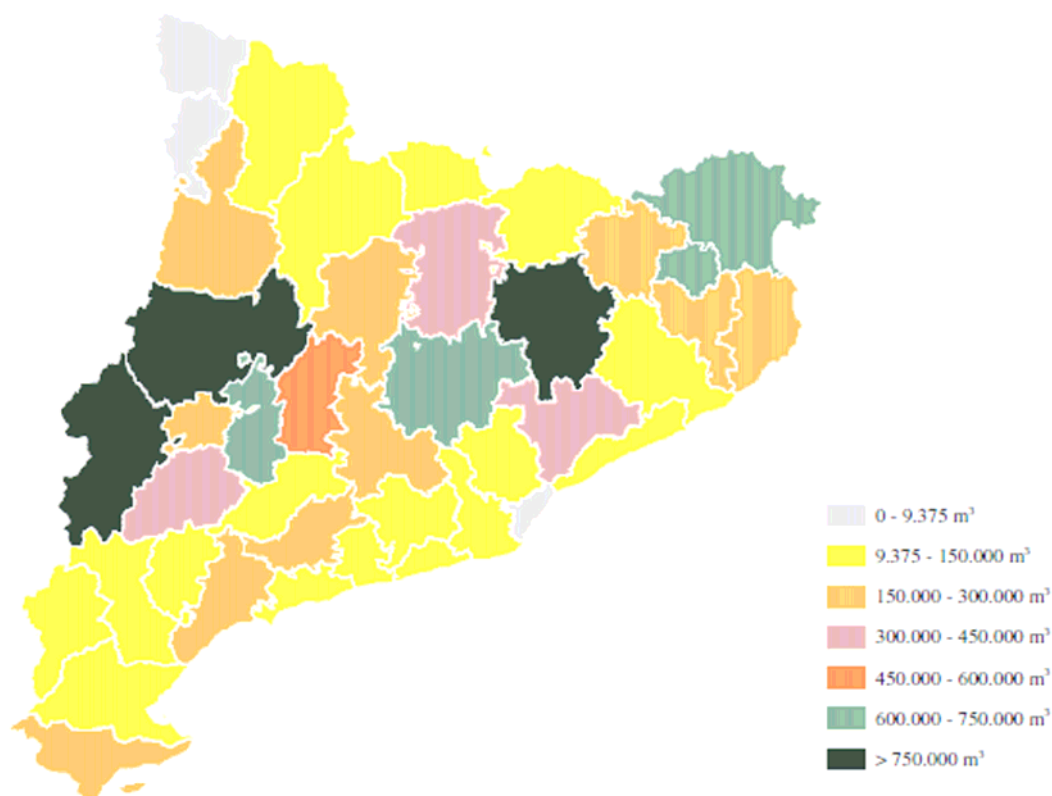


Figura 1.1.1 Quantitat de purí generades per comarca a Catalunya l'any 2001. *Font: Teira, 2008.*

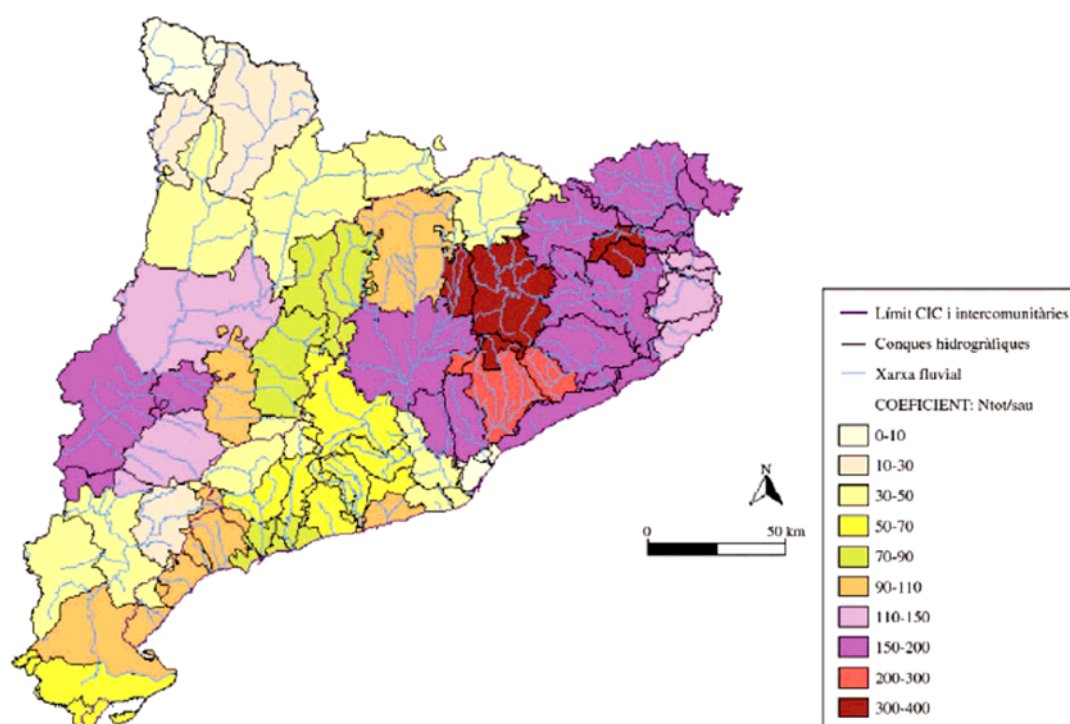


Figura 1.1.2 Relació entre nitrogen generat per les dejeccions ramaderes de totes les espècies i superfície agrària útil (tn N/ha) l'any 2001. *Font: ACA, 2005.*

1.2 EL NITROGEN AL SÒL AGRÍCOLA

El nitrogen present en el sòl es pot trobar en forma de nitrogen orgànic o en forma mineral (nitrogen inorgànic). El primer es caracteritza per ser la forma predominant en què es troba el nitrogen en el sòl (més del 90% del nitrogen total del sòl) formant part de la matèria orgànica del sòl. Principalment resideix en els horitzons superficials, prové de residus orgànics vegetals, no és assimilable per les plantes i és retingut en el sòl durant molt de temps (Ubach i Teira, 2011).

El nitrogen mineral és el 10% restant del nitrogen del sòl. Presenta les següents formes:

- Nitrats (NO_3^- forma majoritària) i nitrits (NO_2^- , forma minoritària)
 - formes que no són retingudes pel sòl (lixiviació)
 - són mòbils amb l'aigua
 - els nitrats són la principal font de nitrogen per les plantes
 - els nitrits són tòxics per les plantes i animals
- Amoni (NH_4^+)
 - pot ser retingut pel sòl
 - transformable en amoníac (forma gasosa).

Les plantes absorbeixen el nitrogen del sòl principalment en forma de nitrats i, en menor mesura, d'amoní. En un sòl cultivat (2% de matèria orgànica) pot haver-hi fins a 5.000 kg de nitrogen/ha, la majoria del qual es troba en forma orgànica, que s'anirà transformant en formes amoniacals i nítriques (Boixadera *et al.*, 2000). La comprensió de la complexa dinàmica del nitrogen en el sòl és el pas previ per al desenvolupament d'unes bones pràctiques agràries en relació amb aquest nutrient.

Les formes orgàniques del nitrogen del sòl provenen de la descomposició de les restes i residus de plantes i animals incorporats al sòl. En descompondre's formen nous compostos orgànics i també amoní i nitrats. Aquestes transformacions biològiques estan controlades en la seva velocitat per les condicions d'humitat i temperatura del sòl, essent més grans en sòls amb continguts adequats d'humitat i temperatura per al creixement de les plantes, i mínims en sòls gelats o molt freds, secs o entollats. Apareix aquí un problema bàsic en la gestió de la fertilitat nitrogenada: el nitrogen disponible per a les

plantes (nitrat i amoni) està lligat al cicle de la matèria orgànica, en bona mesura controlat per les condicions meteorològiques, tamponades pel sòl.

Els continguts de matèria orgànica dels sòls són reflex de l'equilibri dinàmic dels sistemes agrícoles, sota unes condicions climàtiques específiques. Una correcta gestió dels nutrients exigeix conèixer les entrades i sortides del sistema, sigui aquest una gran àrea o una explotació. En el cas d'una determinada parcel·la agrícola aquestes quantitats han de tendir a equilibrar-se, a excepció de quan es desitgi, a curt o llarg termini, enriquir en un determinat nutrient. Per al nitrogen la situació no és diferent, amb l'excepció de què els nitrats al ser molt solubles no s'acumulen en el sòl i a l'estar el seu cicle tan fortament lligat al de la matèria orgànica del sòl a l'enriquir el sòl en aquesta s'afecten fortament les disponibilitats de nitrogen.

El cicle del nitrogen al sòl considerat a nivell de parcel·la es pot dividir en entrades, transformacions i sortides. D'acord amb la Figura 1.2.1, els principals processos de transformació del nitrogen del sòl són:

- La mineralització: és la transformació del nitrogen orgànic en nitrogen en forma amoniacal. L'efectuen els microorganismes del sòl. És un procés lent (anys).
- La nitrificació: és el procés pel qual els bacteris (nitrobacteris) transformen l'amoni en nitrat. És un procés ràpid (de dies a setmanes)
- La desnitrificació: és la reducció dels nitrats fins a N_2O i/o N_2 per part dels microorganismes quan hi ha humitat al sòl. El N_2O i el N_2 són gasos que es perden cap a l'atmosfera. Durant el procés de nitrificació també es pot emetre N_2O . És un procés ràpid (hores o dies).
- La reorganització (o immobilització) de la matèria orgànica: és la incorporació de les formes minerals de nitrogen a la matèria orgànica del sòl, a través dels microorganismes. És un procés lent (mesos).

El nitrogen del sòl cultivat pot provenir de diferents fonts (entrades):

- fixació del nitrogen atmosfèric: pot ser industrial (per fabricar adobs minerals) o bé biològica (lleguminoses)
- aportacions de nitrogen per deposició i per la pluja
- nitrogen que prové de les aigües de reg riques en nitrats
- nitrogen dels fertilitzants orgànics
- nitrogen dels fertilitzants minerals

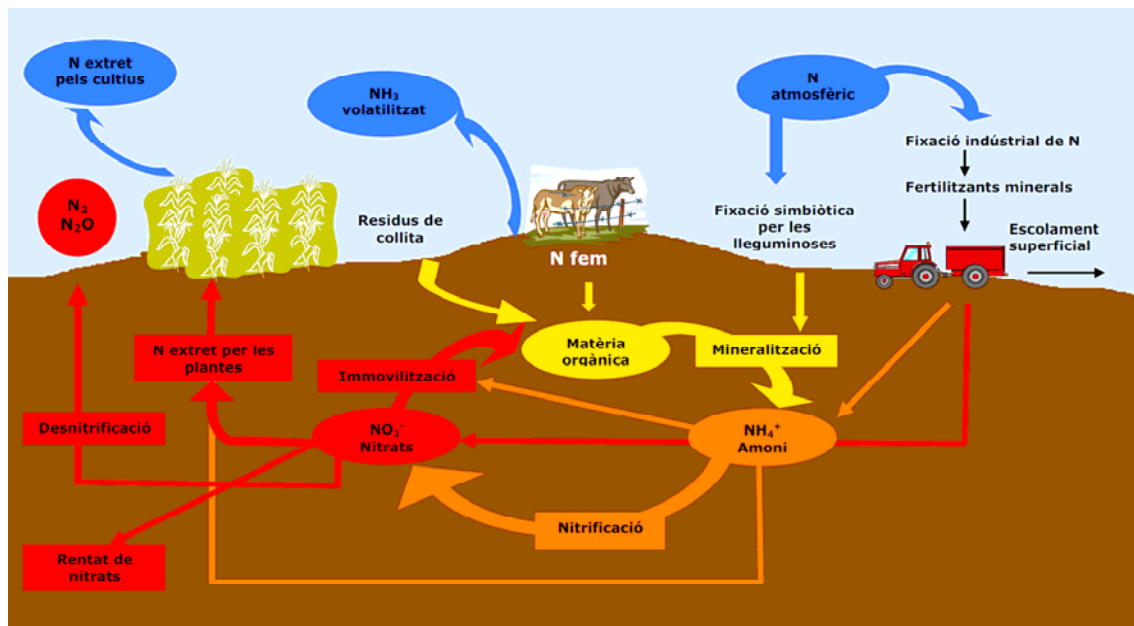


Figura 1.2.1 Esquema del cicle del nitrogen en els sòls cultivats. *Font: Ubach i Teira, 2011.*

Així mateix, les principals sortides de nitrogen del sòl cultivat són:

- nitrogen extret pels cultius
- la desnitrificació
- la volatilització de l'amoniac. La volatilització de l'amoniac implica la seva sortida a l'atmosfera. Molt important en el cas d'aplicació de fertilitzants rics en amoni, el procés és més intens en sòls calcaris de baixa capacitat d'intercanvi catiònic (l'amoni és una partícula carregada positivament i per tant retinguda pel sòl), amb baix contingut d'humitat i quan no s'incorporen al sòl els fertilitzants o s'apliquen a grans dosis per unitat de superfície.
- el rentat de nitrats en profunditat. El nitrat al tenir càrrega negativa no és retingut pels sòls a efectes pràctics i pot ser rentat pel flux de l'aigua en el sòl més enllà de la zona d'arrels, la qual cosa en bastants casos significarà la seva incorporació a les aigües freàtiques o subterrànies i finalment als aqüífers.
- l'erosió. L'arrossegament per l'aigua d'escolament de les partícules de la part superior del sòl pot representar la pèrdua de substàncies riques en nitrogen que s'incorporen a les aigües; aquest fet és més greu quan dit procés es produeix després d'una aplicació de fertilitzants que no s'han incorporat al sòl.

1.3 EL FÒSFOR AL SÒL AGRÍCOLA

La manca de fòsfor disponible al sòl limita els cultius, donat que el fòsfor és essencial per totes les formes de vida conegudes (Valsami-Jones, 2004). En tractar-se d'un element essencial, existeix la preocupació de que l'extracció dels dipòsits minerals d'aquest recurs no renovable no sigui sostenible. Per tant, hi ha dues maneres d'incrementar l'esperança de vida de les reserves mundials de fòsfor: el reciclatge, mitjançant la recuperació del fòsfor de les dejeccions ramaderes, per exemple; i l'ús eficient del fòsfor en l'agricultura.

El fòsfor es troba present als sòls com a espècie en dissolució o en forma particulada. A les partícules de sòl, el fòsfor es troba tant en forma orgànica com inorgànica, i pot trobar-se en formes simples o complexes. El fòsfor inorgànic pot trobar-se present com a minerals de fosfat (de calci, ferro o alumini) cristal·lins o amorfs; o adsorbit a les partícules de sòl, principalment en oxihidròxids de ferro i alumini i argiles.

Les plantes absorbeixen el fòsfor en forma d'ions d'ortofosfat (H_2PO_4^- i HPO_4^{2-}), i el creixement del cultiu estarà limitat si no es manté un nivell adequat a la solució del sòl. Però la major part del fòsfor al sòl no és disponible per les plantes. La Figura 1.3.1 mostra esquemàticament el cicle del fòsfor a l'agricultura. Quan s'afegeix al sòl el fòsfor soluble en forma de fertilitzant o dejeccions ramaderes, primer es distribueix a la solució del sòl, fàcilment disponible per les plantes, i a continuació es distribueix en reserves més o menys disponibles.

Cal tenir en compte que el fòsfor és també un dels nutrients clau que pot contribuir a l'eutrofització de les aigües superficials. La gestió adequada del fòsfor, per tant, és important per ser un recurs limitat i de cost elevat, i perquè la seva aplicació en excés i posterior lixiviació pot tenir efectes greus en el medi (eutrofització).

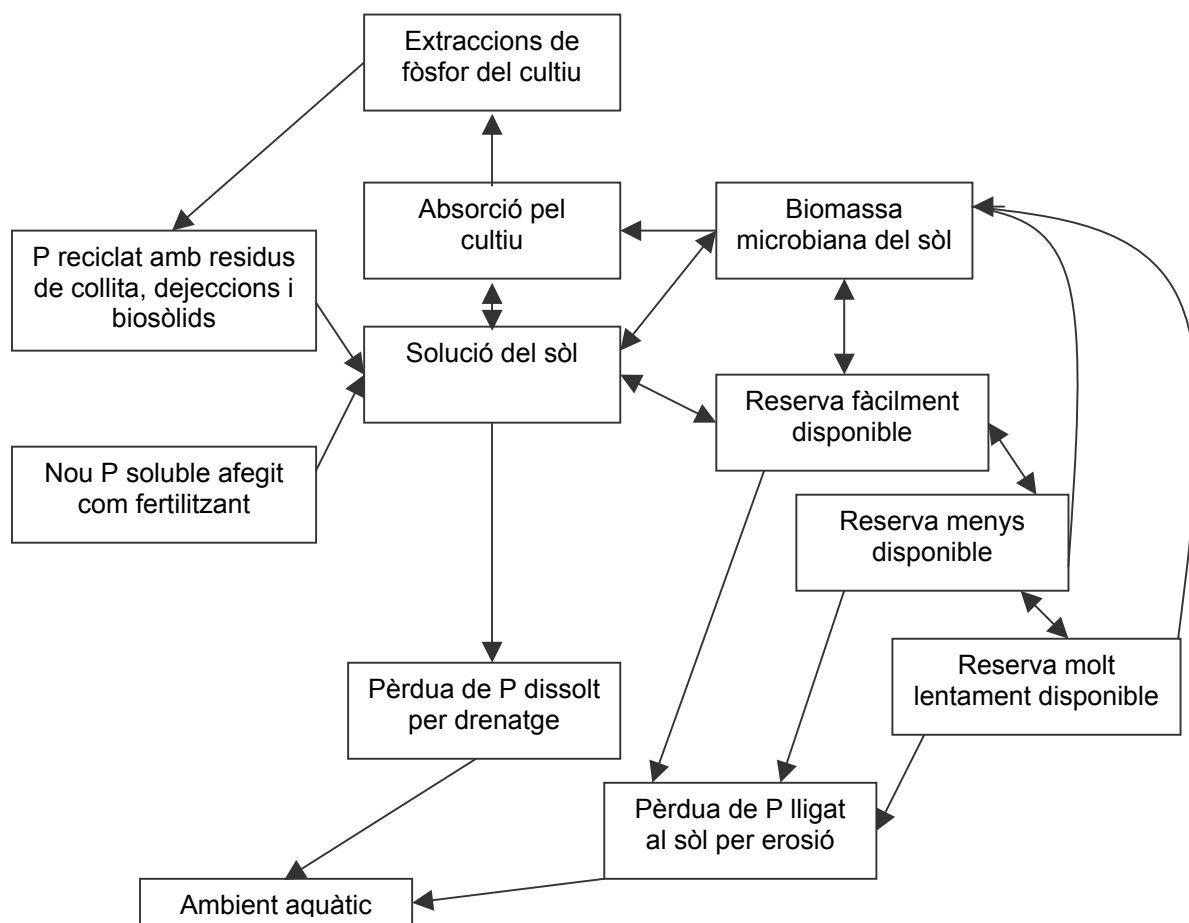


Figura 1.3.1 Representació esquemàtica del cicle del fòsfor als conreus (elaboració pròpia a partir de Valsami-Jones, 2004)

1.4 LA GESTIÓ DE LES DEJECCIONS RAMADERES

La gestió de les dejeccions ramaderes presenta una gran problemàtica a causa del seu alt contingut en nutrients, principalment nitrogen. Actualment a Catalunya existeixen zones amb importants limitacions per l'aplicació de purins al sòl, pel que és imprescindible trobar alternatives de gestió i tractament que permetin l'aprofitament adequat dels recursos continguts a les dejeccions ramaderes sense afectar el medi, ja que una gestió incorrecta (com pot ser la sobre fertilització) deriva en la contaminació de les aigües superficials i subterrànies

A Catalunya els procediments per garantir la correcta gestió de les dejeccions ramaderes i dels fertilitzants nitrogenats es troben regulats pel Decret 136/2009, d'1 de setembre, d'aprovació del programa d'actuació aplicable a les zones vulnerables en relació amb la contaminació de nitrats que procedeixen de fonts agràries i de gestió de les dejeccions ramaderes.

Es defineix com a zona vulnerable una àrea susceptible de patir contaminació de les aigües continentals i litorals per nitrats provinents de fonts agràries. Les zones vulnerables van ser designades a l'any 1998 mitjançant el Decret 283/1998, de 21 d'octubre, i posteriorment ampliades als anys 2004 i 2009 pel Decret 476/2004, de 28 de desembre, i per l'Acord de Govern GOV/128/2009, de 28 de juliol. En aquestes zones és d'obligat compliment el programa d'actuació aprovat pel Decret 136/2009, mentre que a la resta de zones, no designades com a vulnerables, també s'estableixen determinats preceptes en relació a l'aplicació agrícola de dejeccions ramaderes per assegurar la seva correcta gestió.

Actualment, a Catalunya, existeixen 12 zones vulnerables (Figura 1.4.1):

- Àrea 1: municipis de l'Alt Empordà, Baix Empordà, Pla de l'Estany i Gironès
- Àrea 2: municipis del Maresme i la Selva
- Àrea 3: municipis d'Osona
- Àrea 4: municipis de l'Alt Camp, Baix Camp i Tarragonès
- Àrea 5: municipis de l'Alt Penedès i Baix Penedès

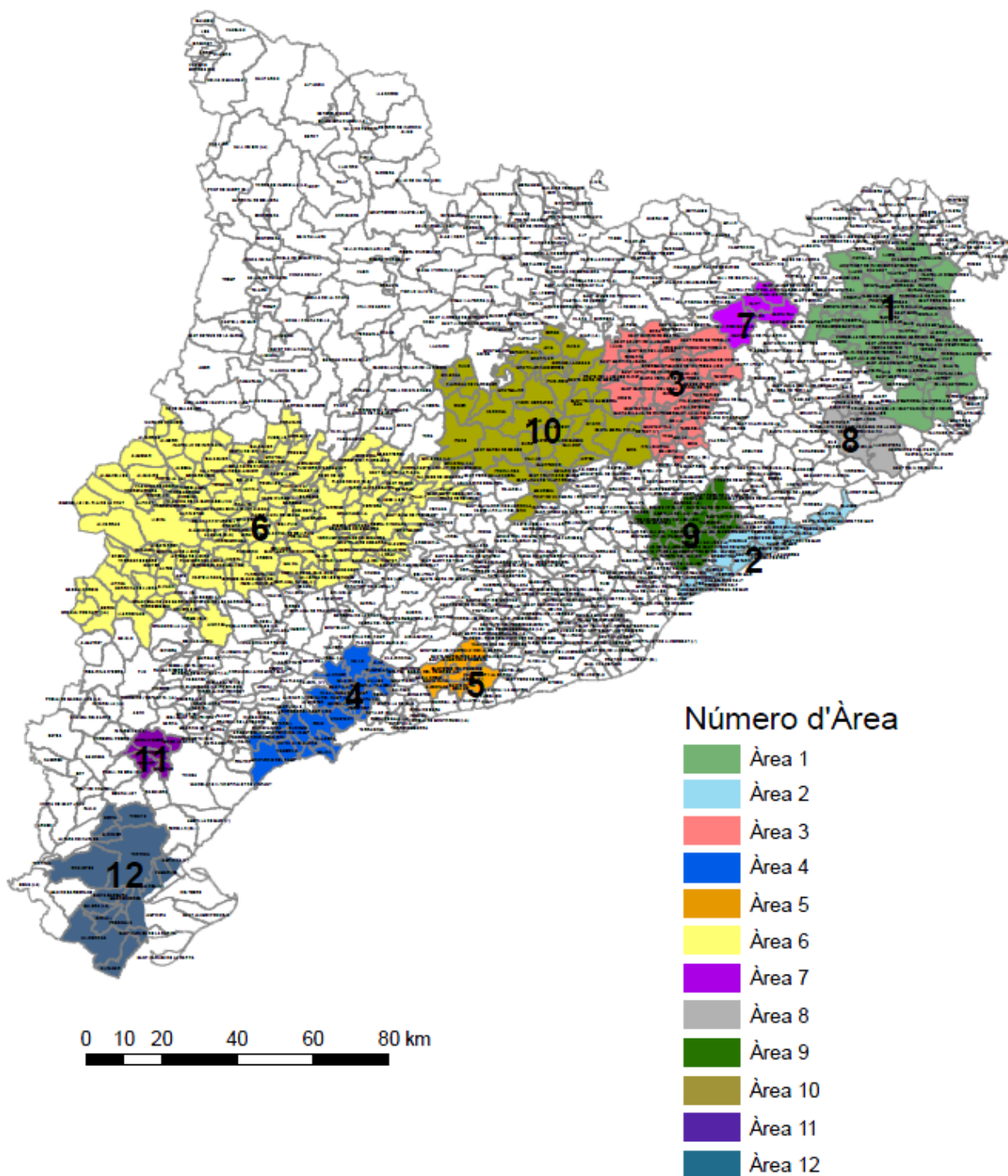


Figura 1.4.1 Zones vulnerables per nitrats a Catalunya. *Font: web DARP, desembre 2011.*

- Àrea 6: municipis de l'Anoia, Conca de Barberà, Garrigues, Noguera, Segarra, Urgell, Pla d'Urgell i Segrià
- Àrea 7: municipis de la Garrotxa
- Àrea 8: municipis del Gironès i la Selva
- Àrea 9: municipis del Vallès Occidental i Vallès Oriental
- Àrea 10: municipis del Bages, Berguedà i del Solsonès
- Àrea 11: municipis de la Ribera d'Ebre
- Àrea 12: municipis del Baix Ebre i Montsià

Cal destacar que el Decret 136/2009 estableix en els seus articles 21 i 22 que les explotacions ramaderes han de disposar i aplicar un Pla de gestió de dejeccions, a més de portar un Llibre de gestió de les mateixes.

A l'hora d'aplicar dejeccions ramaderes als cultius, és imprescindible efectuar el balanç entre el nitrogen disponible i les necessitats de fertilització d'aquests cultius. D'aquesta manera, coneixent la producció de purins i la capacitat d'assimilació dels cultius implantats, es pot determinar el nivell d'excedent de nutrients d'un territori determinat i la necessitat d'implantar mesures alternatives que permetin millorar la gestió d'aquestes dejeccions ramaderes. Dels 16.000.000 m³ de purí anuals generals a Catalunya, el 96,88% s'aplica al sòl agrícola sense cap tractament previ, excepte l'emmagatzematge i la incorporació d'additius. La resta, uns 500.000 m³, són tractats abans de ser aplicats al sòl, principalment amb el seu pas per plantes de digestió anaeròbia i compostatge (Teira, 2008).

És per tant necessari ajustar les aplicacions de fertilitzants en el temps, en la quantitat i en l'espai. Per això es requereix elaborar plans de fertilització que han de tenir en compte els nutrients disponibles, la seva forma i cost, les necessitats de nutrients dels cultius, les característiques dels sòls i les especificitats del maneig (treball del sòl, reg, etc.). En aquest sentit un balanç del nitrogen a nivell d'explotació i de parcel·la és un primer pas i resulta fonamental (Boixadera *et al.*, 2000). La mala gestió d'aquests purins comportarà una sèrie d'efectes ambientals negatius, com són (Teira, 2008):

- Contaminació de les aigües freàtiques per lixiviació de nitrats. Aquesta és una de les afeccions més greus del rentat de nitrats, ja que l'aigua pot arribar a perdre la potabilitat per aquesta causa. Segons l'Agència Catalana de l'Aigua la presència a les aigües subterrànies de nitrats d'origen agrari, deguda en gran

part a l'aplicació de dejeccions ramaderes, és la primera causa de contaminació de les aigües subterrànies (ACA, 2005).

- Desequilibris nutricionals en els cultius, deguts al fet que la proporció de nutrients dels fertilitzants orgànics no sempre és proporcional a la seva demanda per part dels cultius. Per tant, quan es fertilitza amb materials orgànics és especialment convenient fer una anàlisi del sòl.
- Acumulació d'elements com el coure i el zenc, entre altres, que per sobre de certs llindars poden ser tòxics.
- Dispersió de males herbes.
- Contaminació de les aigües per aplicació directa.
- Contaminació de les aigües per escolament superficial. Hi ha perill en sòls gelats o hidromorfs. L'arrossegament per l'aigua d'escolament de les partícules de la part superior del sòl pot representar la pèrdua de substàncies riques en nitrogen que s'incorporen a les aigües; aquest fet és més greu quan aquest procés es produeix després d'una aplicació de fertilitzants que no s'han incorporat al sòl.
- Emissió de males olors, metà i òxid nitrós, i volatilització d'amoníac. La generació de males olors limita l'aplicació de fertilitzants orgànics en zones properes a pobles, cases habitades, etc., i per disminuir-les al màxim s'ha d'evitar fer l'aplicació en dies de vent, injectar els purins al sòl o bé, un cop aplicats, incorporar-los ràpidament al sòl. En definitiva, es tracta d'evitar al màxim la volatilització de l'amoníac. Per una altra banda, el metà i l'òxid nitrós són gasos amb efecte d'hivernacle i tòxics.
- Acidificació del sòl per la nitrificació de l'amoní. Això fa que hi hagi un canvi de pH que afecta el sòl i el cultiu. A la majoria dels sòls de l'estat espanyol aquest procés no és un problema ja que són sòls bàsics tamponats, però sí que ho és a gran part d'Europa.
- Salinització dels sòls, la qual cosa en disminueix la fertilitat.
- Destrucció de biòtops per als quals el nitrogen és limitant.
- Augment de les al·lèrgies humanes i malalties respiratòries.
- Pèrdua de biodiversitat.

1.5 TECNOLOGIES DE TRACTAMENT

Donat l'excedent de nutrients en forma de dejeccions ramaderes que es generen a Catalunya en relació a la capacitat de les terres agrícoles per la seva absorció, és necessari desenvolupar tecnologies de tractament que permetin reduir la seva càrrega orgànica i recuperar els nutrients per exportar a zones deficitàries. Cal remarcar que és convenient que aquestes tecnologies de tractament vagin precedides de l'aplicació de bones pràctiques agràries dirigides a la minimització del volum i contingut de nutrients de les dejeccions ramaderes.

La idoneïtat d'un procés de tractament dependrà de cada zona geogràfica, de les necessitats que hagin posat de manifest els estudis preliminars del pla de gestió, de la qualitat del producte final obtingut i dels costos econòmics associats. En qualsevol cas, l'objectiu bàsic que s'ha de perseguir és el d'augmentar la capacitat de gestió sobre el residu (Campos, 2001). Els objectius particulars poden ser (Flotats *et al.*, 2000):

- 1.- Adequar la producció de residus a les necessitats estacionals dels cultius
- 2.- Transportar-lo fora de la zona d'aplicació del pla de gestió
- 3.- Valorar econòmicament el residu
- 4.- Adequar la composició als requeriments de l'entorn (de sòls, de cultius, de mínim impacte ambiental - males olors)
- 5.- Extreure i recuperar nutrients valoritzables (nitrogen, fòsfor,...)
- 6.- Higienitzar – reduir o eliminar patògens
- 7.- Produir energia
- 8.- Aïllar, en cas de no ser possible la seva valorització agronòmica o no complir els requeriments de qualitat, prèvia estabilització i/o valorització energètica.

A la Taula 1.5.1 es sintetitzen les característiques bàsiques d'alguns processos susceptibles de ser aplicats en el tractament, indicant la fracció a la que es poden aplicar, les formes d'energia necessàries limitants pel procés i els objectius que compleix el tractament. A continuació es presenta una breu descripció de les principals tecnologies de tractament aplicades per reduir la càrrega orgànica de les dejeccions.

Taula 1.5.1 Síntesi d'operacions aplicables al tractament de residus ramaders. *Font: Flotats et al., 2000. (Nota: T: residu íntegre; S: fracció sòlida; L: fracció líquida)*

Procés	Aplicat a la fracció S, L, o T	Objectiu	Necessitats energètiques limitants
1. Basses homogeneïtzació, femers	T, S, L	Regular la producció contínua al consum estacional dels cultius. Regular entrades discontinües a plantes de tractament. Reduir patògens.	
2. Separació de fases	T	Separar per propiciar línies específiques de tractament, transport o aplicació a fracció S o L resultant.	Energia elèctrica
3. Aplicació d'enzims i bacteris a basses	T	Augmentar concentració de sòlids. Transformar N amoniacal a orgànic.	
4. Nitrificació	L	Transformar N amoniacal a nítric.	Energia elèctrica
5. Desnitrificació	L	Transformar N nítric a N ₂ . Eliminar matèria orgànica fàcilment degradable.	
6. Descomposició aeròbica heteròtrofa	L, T	Eliminar matèria orgànica.	Energia elèctrica
7. Digestió anaeròbia	T, L, S	Produir CH ₄ (energia). Eliminar matèria orgànica. Higienitzar.	
8. Compostatge	S	Eliminar/estabilitzar matèria orgànica. Higienitzar. Obtenir adob orgànic de qualitat.	Energia mecànica/ elèctrica
9. Reducció biològica de fòsfor	L	Transferir P soluble a fase biològica sedimentable. Eliminar matèria orgànica fàcilment degradable.	Energia elèctrica
10. Precipitació química	L	Transferir alguns components a fase sedimentable. Separar P (apatites, estruvita).	
11. Assecat/ pel·letització	S	Separar aigua. Reduir volum.	Energia tèrmica
12. Evaporació/ concentració	L	Separar aigua. Reduir volum.	Energia tèrmica
13. <i>Stripping</i> / absorció	L	Recuperar N amoniacal, aigües amoniacals o sals d'amoni.	Energia elèctrica/ tèrmica
14. Higienització tèrmica	T	Eliminar / inactivar patògens. Hidròlisi tèrmica	Energia tèrmica
15. Dosificació d'additius	T, S, L	Modificar composició per adequar-la a conreus. Possibilitar altres processos, (fixació o volatilització de compostos volàtils).	
16. Ozonització	L	Oxidació compostos orgànics recalcitrants.	Energia elèctrica
17. Filtració en membrana/ osmosi inversa	L	Separar sals. Reduir conductivitat.	Energia elèctrica

A Bonmatí i Magri (2008) es pot trobar una descripció detallada de les diferents tecnologies de tractament enumerades a la Taula 1.5.1. A continuació es presenta una breu descripció de les principals tecnologies de tractament aplicades per reduir la càrrega orgànica de les dejeccions i/o millorar la gestió del nitrogen i el fòsfor.

Entre els principals tractaments de les dejeccions tenim el compostatge, procés mitjançant el qual s'aconsegueix obtenir un producte estable, sense patògens, i que és adequat per la seva aplicació al sòl. Es tracta d'una descomposició biològica aeròbia (es consumeix oxigen) de la matèria orgànica desenvolupada en un règim de temperatures termòfil (50-70°C). Com a resultat del procés, es produeix diòxid de carboni i aigua, amb alliberament de calor, i un producte final anomenat compost. Amb aquest procés s'aconsegueix higienitzar les dejeccions, l'eliminació de les males olors i la reducció en pes, volum i humitat. Pel que fa al nitrogen, malgrat que una part important roman en el compost (el nitrogen amoniacal es transforma en nitrogen orgànic), una part gens menyspreable es perd per volatilització en forma d'amoníac. Cal però, tractar de minimitzar les pèrdues d'amoníac mitjançant mescles amb materials carbonosos i amb una operació adequada.

Una tecnologia similar al compostatge, per tractar-se d'una descomposició biològica de la matèria orgànica en presència d'oxigen, és la digestió aeròbia. A diferència del compostatge, a la digestió aeròbia el medi que es tracta és líquid, i això permet que el nitrogen que ha estat incorporat als microorganismes pugui ser separat a la fracció sòlida amb una decantació posterior.

Una tercera tecnologia és la nitrificació-desnitrificació, procés amb el qual s'aconsegueix reduir la quantitat de nitrogen que conté la dejecció ramadera, mitjançant la transformació de l'amoníac en nitrogen gas (N_2). En una primera fase, la nitrificació, bacteris autòtrofs oxiden l'amoni a nitrat. A la fase de desnitrificació, bacteris heteròtrofs redueixen aquest nitrat a nitrogen molecular gas. Per tant, s'aconsegueix obtenir una forma de nitrogen no contaminant, a la vegada que s'elimina matèria orgànica. Aquest nitrogen, però, no és recuperat pel seu aprofitament com a fertilitzant agrícola (Bonmatí i Magri, 2008).

El procés de stripping i absorció, en canvi, sí que és una tècnica que permet la recuperació del nitrogen contingut a les dejeccions. Aquí el nitrogen amoniacal es transfereix a un corrent d'aire i després és absorbit en corrent d'aigua, obtenint així aigua amoniacal, o des d'on pot ser recuperat en forma de sal i usat com a fertilitzant. És convenient que el purí hagi estat sotmès a algun tractament previ que permeti reduir la matèria orgànica més volàtil, per tal de

millorar la puresa de la sal obtinguda i evitar males olors (Bonmatí i Flotats, 2003a).

També la precipitació química en forma d'estruvita permet la recuperació del nitrogen. Aquesta operació consisteix en la co-precipitació del nitrogen amoniacal i fòsfor ortofosfòric contingut en les dejeccions mitjançant l'addició d'òxid, hidròxid o clorur de magnesi, generalment, d'on en resulta una sal anomenada estruvita (fosfat amònic magnèsic hexahidratat).

La reducció de la massa i el volum de les dejeccions mitjançant l'evaporació i assecatge és una altra opció que permet redistribuir l'excedent de nutrients existent en determinades zones geogràfiques ja que abarateix els costos de transport. Per tal de fixar el nitrogen en el producte sec obtingut, i evitar l'emissió de nitrogen amoniacal durant el procés d'evaporació, és necessari modificar el pH (pH àcid). Tanmateix, si es vol evitar l'emissió d'altres compostos orgànics volàtils i obtenir una aigua condensada neta, és necessari eliminar la matèria orgànica més volàtil mitjançant un sistema de digestió anaeròbia prèvia (Bonmatí i Flotats, 2003b). Actualment existeixen 6 plantes a Catalunya amb aquesta tecnologia; no obstant, aquest procés només és viable si es disposa d'una font d'energia barata i/o existeix algun tipus de subvenció que el faci viable.

La digestió anaeròbia, tecnologia de tractament utilitzada en aquest cas d'estudi, és un tractament biològic que es realitza en absència d'oxigen, en el qual es degrada part de la matèria orgànica alhora que es genera biogàs (CH_4 i CO_2) que pot ser aprofitat com energia renovable. Aquest biogàs s'empra en part a la mateixa instal·lació per tal de mantenir la temperatura adequada pel procés (35°C si es treballa en règim mesofílic o 55°C si es treballa en règim termofílic). La digestió anaeròbia no modifica el contingut dels nutrients. Així doncs, l'efluent líquid que s'obté conté elevades concentracions de nitrogen i fòsfor i per tant ha de ser gestionat correctament. La seva aplicació al sòl com a fertilitzant agrícola presenta limitacions en funció de la quantitat de terres agrícoles properes i la seva capacitat d'absorció i reciclatge d'aquests nutrients. En aquells llocs on les terres són llunyanes o escasses en relació als seu contingut de nitrogen, la gestió de l'efluent digerit és el factor de viabilitat clau d'aquestes instal·lacions (Bonmatí, 2001). Per tant, la combinació de la digestió anaeròbia amb una tecnologia de recuperació dels nutrients continguts a la fracció líquida, com l'obtenció d'estruvita, permetria d'una banda, la recuperació (valorització) del carboni en forma de biogàs, energia renovable; i d'una altra, la recuperació del fòsfor i el nitrogen en forma de sal que pot ser utilitzada com a adob d'alliberament lent.

Quan com a resultat d'un procés de tractament obtenim un producte sec, com seria el cas de l'obtenció d'estruvita, les característiques desitjables que ha de tenir es poden sintetitzar en (Bonmatí, 2001):

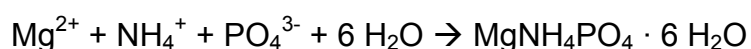
- producte estable, mínima concentració de matèria orgànica fàcilment degradable;
- mínim volum amb la màxima concentració de nutrients;
- relació N:P:K adequada, equilibri per acomplir objectius de fertilització;
- mínima concentració de metalls pesants i tòxics;
- higienitzat, nul·la concentració de patògens, llavors de males herbes, larves o ous d'insectes;
- olor agradable, o en tot cas que no recordi l'origen;
- composició estable, amb mínimes variacions temporals.

L'obtenció d'estruvita dels efluents dels tractaments de digestió anaeròbia de purins com a alternativa de gestió és interessant per tres motius principals.

- En primer lloc, s'evita la precipitació incontrolada d'aquesta sal en altres zones de la instal·lació, que poden comportar embussaments i problemes tècnics.
- En segon lloc, la recuperació del fòsfor i el nitrogen permet una millor gestió dels efluents digerits evitant el fenomen de contaminació d'aigües subterrànies i superficials. Així mateix, redueix la necessitat de fixació de nitrogen atmosfèric i l'extracció de minerals per la fabricació de nous adobs.
- I en tercer lloc, la seva composició de magnesi, amoni i fosfat la fa adequada per la seva utilització com a fertilitzant d'activitat lenta que podrà ser aplicat en les zones agrícoles que ho requereixin (Yetilmezsoy i Sapci-Zengin, 2009).

1.6 OBTENCIÓ D'ESTRUVITA

L'estruvita és una substància cristal·lina composta de magnesi, amoni i fòsfor en concentracions equimolars. La formació d'estruvita (MAP, Magnesium ammonium phosphate) ve determinada per la següent reacció:



Essent la constant del producte de solubilitat (pK_{ps}) de 13'15 (Çelen *et al.*, 2007).

L'estruvita es forma i precipita en solucions si el producte de les activitats del Mg^{2+} , NH_4^+ i PO_4^{3-} excedeix el producte d'activitat iònica en equilibri.

$$\text{IAP}_{\text{eq}} = \{\text{Mg}^{2+}\} \{\text{NH}_4^+\} \{\text{PO}_4^{3-}\} = 7'08 \times 10^{-14}$$

La cristal·lització es produeix en dues etapes: nucleació i creixement dels cristalls. Es tracta d'un mecanisme complex controlat per una combinació de paràmetres físics i químics (Pastor, 2006).

1.6.1 Paràmetres de procés

Un dels principals factors que influeixen en la formació de l'estruvita és el pH, ja que canvia la concentració d'ions lliures susceptibles de reaccionar. Si s'incrementa el pH, les concentracions de Mg^{2+} i NH_4^+ disminueixen. El magnesi disminueix per la formació de complexos amb hidròxids, i l'amoni disminueix per la volatilització en forma d'amoníac (NH_3). Pel que fa a la concentració de PO_4^{3-} , aquesta augmenta amb l'increment del pH. D'altra banda, el pH també controla la solubilitat de l'estruvita, presentant una solubilitat mínima a pH 9-10'7 (Uludag-Demirer i Othman, 2009).

Per afavorir la precipitació de l'estruvita, per tant, es sol augmentar el pH, utilitzant generalment NaOH o $\text{Mg}(\text{OH})_2$, o alternativament aireació que afavoreixi l'stripping de CO_2 . A més d'augmentar el pH també es sol augmentar la concentració d'uns dels ions constituents, normalment el magnesi, que sol ser l'espècie limitant (Pastor, 2006). Generalment s'utilitza clorur de magnesi

(més soluble i disponible per la precipitació de l'estruvita) o hidròxid de magnesi (Uludag-Demirer *et al.*, 2005). Sovint, en el cas de les dejeccions ramaderes, el fosfat també sol ser un component limitant.

Existeixen altres factors que interfereixen en la formació d'estruvita (Uludag-Demirer i Othman, 2009):

- Força iònica de la solució.
- Presència d'agents metàl·lics complexants.
- Presència d'altres cations que formin altres compostos, especialment amb el fosfat. En funció de les concentracions relatives de magnesi i calci, per exemple, la formació d'estruvita pot ser inhibida (Doyle i Parsons, 2002; Moerman *et al.*, 2009).
- Temperatura. L'increment de temperatura augmenta la solubilitat, trobant-se un màxim de solubilitat als 50°C, seguida per una caiguda de solubilitat a més temperatura (Doyle i Parsons, 2002).
- Grau de sobresaturació.

La formació d'altres espècies com fosfats de magnesi o compostos de l'ió calci quan es desitja precipitar estruvita també pot ser habitual. Entre aquestes les més habituals són:

$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	newberyita
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	bobierita
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	hydroxiapatita

Mitjançant models d'equilibri químics és possible determinar les espècies termodinàmicament probables en les solucions estudiades. Visual Minteq, per exemple, és un software de càlcul d'equilibris químics que té una àmplia base de dades termodinàmica i que permet realitzar càlculs d'especiació, solubilitat i equilibri de les fases sòlides i dissoltes de minerals en solucions aquoses. Aquest programa és la versió Windows de MINTEQA2, que va ser originalment desenvolupat per la Environmental Protection Agency dels Estats Units (Çelen *et al.*, 2007).

1.6.2 Formació d'estruvita a partir de residus orgànics complexes

Són varies les experiències realitzades per estudiar les condicions adequades per l'obtenció d'estruvita a partir de residus de diferents orígens, tant en planta a escala pilot com a escala real, des de purins de vaca (Uludag-Demirer *et al.*, 2008), fems d'aus de corral (Yetilmezsoy i Sapci-Zengin, 2009), purins de porc (Suzuki *et al.*, 2002; Suzuky *et al.*, 2007), aigües residuals (Uludag-Demirer i Othman, 2009), efluent d'indústries alimentàries (Moerman *et al.*, 2009) o inclòs orina humana (Ronteltap *et al.*, 2007). La major part dels estudis mostren que aconseguir eliminar quantitats considerables de NH_4^+ i PO_4^{3-} quan s'afegeixen a les solucions els reactius limitants per la formació de l'estruvita (normalment PO_4^{3-} i Mg^{2+}). En altres estudis, s'ha indicat com a limitant el baix percentatge de fosfat soluble a l'influent, donat que quedava químicament lligat a les fraccions sòlides i no disponible per la formació d'estruvita (Valsami-Jones, 2004). I en d'altres, no s'ha aconseguit la producció d'estruvita, indicant com a possible causa el contingut en sòlids de l'influent (NYSERDA, 2006).

Aquests assaigs s'han realitzat majoritàriament en discontinu, no obstant també existeixen alguns estudis realitzats en règim continu. En aquest cas, habitualment s'utilitza un reactor de cristallització agitat que consta de dues parts. La part inferior és la zona de reacció, i la part superior és la zona de sedimentació, que evita que les partícules formades abandonin el reactor amb l'efluent (Pastor *et al.*, 2008; Valsami-Jones, 2004). D'aquesta manera s'han assolit eficiències de recuperació amb solució sintètica al voltant del 80%. Altres dissenys de reactors utilitzen aireació per afavorir la pujada del pH i alhora permeten eliminar l'agitació mecànica (Suzuki *et al.*, 2005; Suzuky *et al.*, 2007).

1.6.3 Experiències a escala industrial

Actualment existeixen poques plantes de cristallització d'estruvita a escala industrial, els principals limitants són el poc coneixement per part dels usuaris finals de les propietats de l'estruvita com a fertilitzant, la qualitat de la mateixa i el seu valor al mercat i problemes relacionats amb el procés de cristallització, com la necessitat de controlar el pH i el cost dels reactius (Pastor *et al.*, 2010).

Alguns autors han establert que el cost de generació de l'estruvita, tenint en compte només el consum de reactius, es trobaria entre 4 i 15 \$/Kg N- NH_4^+ , sempre en funció de les concentracions d'amoni de l'influent (Türker i Çelen,

2007). El cost d'inversió pel que fa al reactor de precipitació es pot situar en 0'12 €/m³, segons Jaffer *et al.* (2002).

Hi ha plantes operant a escala industrial a Holanda (Crystalactor) i al Japó (Unitika-Phosnix), que tracten efluent industrial i municipals (NYSERDA, 2006). Cal destacar l'existència de la planta a escala industrial de Mestverwerking Gelderland a Putten (Holanda) destinada al tractament de fems de vedella (Schuiling, Andrade, 1999). La primera unitat de producció d'estruvita es va instal·lar l'octubre de 1997 a una planta que tractava aproximadament 115.000 m³ de fems de vedella a l'any. L'influent és tractat en un sistema de nitrificació-desnitrificació, que inclou una eliminació de sòlids prèvia a la precipitació d'estruvita. El sistema aconsegueix una eliminació del fòsfor total superior al 95%, de 600 mg/l a menys de 30 mg/l.

Pel que fa al valor econòmic de l'estruvita, les plantes de Unitika-Phosnix del Japó venen el seu producte a 276 \$/tn (Münch i Barr, 2001).

Per tant, i com a conclusió, els factors importants de viabilitat d'aquesta tecnologia són per un cantó l'optimització de l'ús de reactius, i per l'altre el valor de mercat d'aquesta sal, el qual depèn en gran mesura del grau de puresa amb la que es pugui arribar a obtenir.

1.7 OBJECTIUS

Aquest estudi s'emmarca dins d'un projecte més ampli que té com objectiu estudiar la inclusió del procés de precipitació d'estruvita en una planta de digestió anaeròbia amb cogeneració i compostatge com a alternativa de gestió de la fracció líquida digerida del purí vaquí.

Es plantegen dos objectius generals:

- Determinació de les condicions d'operació òptimes per l'obtenció d'estruvita a partir de la fracció líquida digerida de purins vaquins.
- Avaluar la nova estratègia de gestió i tractament en front a la gestió actual de les dejeccions ramaderes en un cas d'estudi determinat.

Aquests objectius es concretaran en els següents objectius particulars:

- Determinar en quines condicions de pH s'obté el màxim rendiment en l'obtenció d'estruvita, tant utilitzant solucions sintètiques com la solució problema.
- Determinar com afecta la temperatura, la velocitat d'agitació i l'alcalinitat en la formació de l'estruvita.
- Determinar com interfereix el contingut de matèria orgànica i de sòlids totals de la fracció líquida digerida de purí vaquí, en la formació d'estruvita.
- Dissenyar, construir, i posar en marxa un reactor en continu per la formació d'estruvita
- Determinar els paràmetres d'operació en el reactor en continu (pH i velocitat d'agitació).
- Valorar la possibilitat d'ajustar el pH desitjat per la reacció en continu mitjançant aireació (stripping de CO_2) en comptes d'addició de base.
- Valorar el grau de puresa de l'estruvita obtinguda.
- Valorar el rendiment del sistema per la seva aplicació a escala industrial, a nivell de consum de reactius i quantitat de producte obtingut, i la seva viabilitat econòmica.
- Establir les bases pel dimensionament d'una planta pilot a la granja.

2 MATERIALS I MÈTODES

2.1 CAS D'ESTUDI

L'objecte d'estudi és l'explotació ramadera SAT Sant Mer (Figura 2.1.1), una granja de producció de llet situada Sant Esteve de Guialbes, pertanyent al municipi de Vilademuls, a la comarca del Pla de l'Estany (Girona) (Figura 2.1.2). Tal com s'ha indicat a l'apartat 1.4., el Pla de l'Estany és una de les comarques designades com a vulnerables, inclosa a la zona 1 (Figura 2.1.3).



Figura 2.1.1 Ortofotomapa de la Granja de SAT Sant Mer. *Font: ICC.*

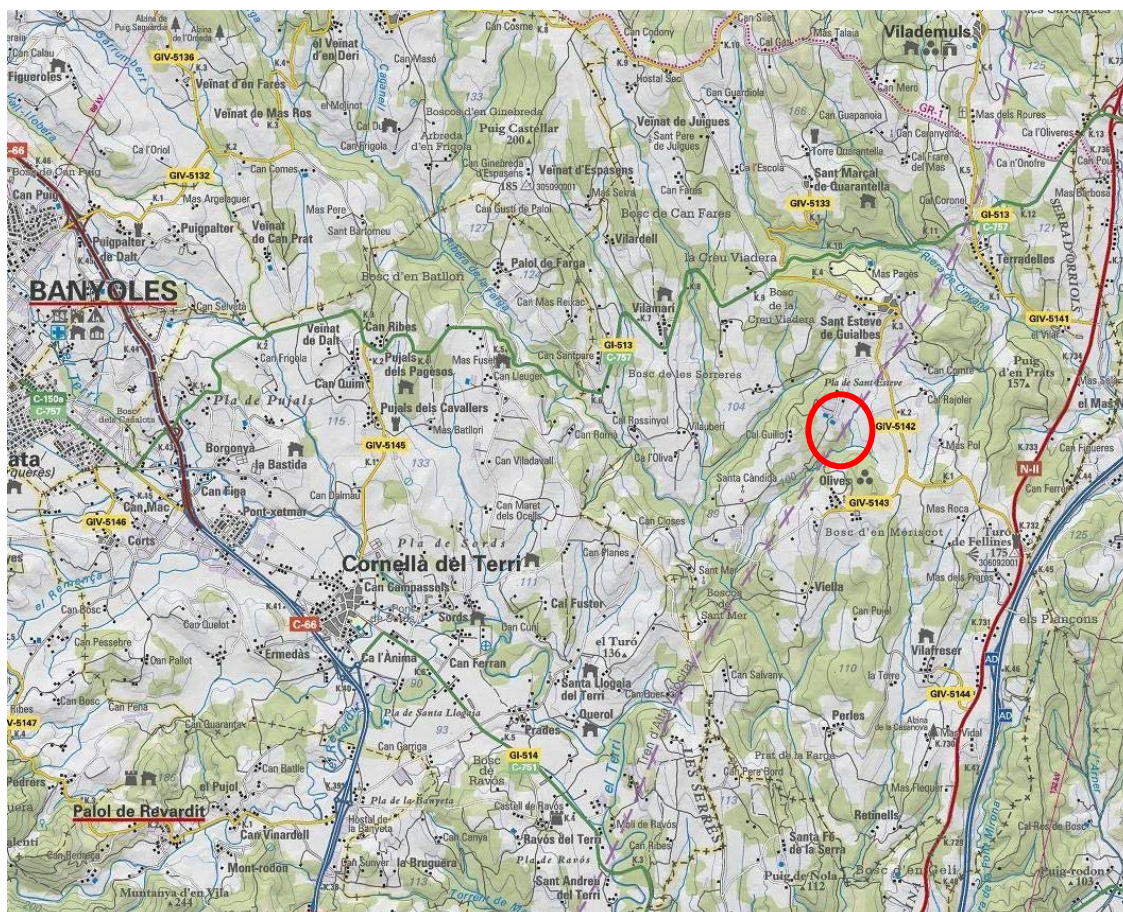


Figura 2.1.2 Plànol de situació de la Granja de SAT Sant Mer. *Font: ICC.*

L'explotació disposa de 460 vaques i 150 vedells i, des de l'any 2009, d'una planta de digestió anaeròbia i compostatge pel tractament de les dejeccions ramaderes (Figura 2.1.4). La planta tracta principalment el purí generat a l'explotació (18.771 m^3 l'any 2010), a més d'altres cosubstrats orgànics d'indústries agroalimentàries de la comarca (3.129 m^3 l'any 2010). Té una capacitat de disseny per tractar 18.000 m^3 . Amb el tractament de les dejeccions ramaderes es produeix biogàs, que mitjançant un equip de cogeneració es transforma en electricitat i energia tèrmica. La planta té una capacitat de producció de biogàs de $1.200.000 \text{ m}^3$ a l'any, amb una potència del motor de cogeneració de 370 kW.

L'esquema de funcionament de la planta és el que es mostra a la Figura 2.1.5. Els materials a tractar s'emmagatzemen a les basses d'entrada, des d'on són bombejats als dos reactors en sèrie on es realitza la digestió anaeròbia mesòfila (37°C). A la sortida dels reactors, l'efluent passa per una etapa de separació sòlid líquid amb un tamís rotatori i una premsa cargol compactadora. La fracció sòlida es destina a compostatge en trinxeres de 1'5 m d'alçada amb aireació forçada amb tubs soterrats. Pel que fa a la fracció líquida, s'emmagatzema en una basa i posteriorment es destina a aplicació agrària.

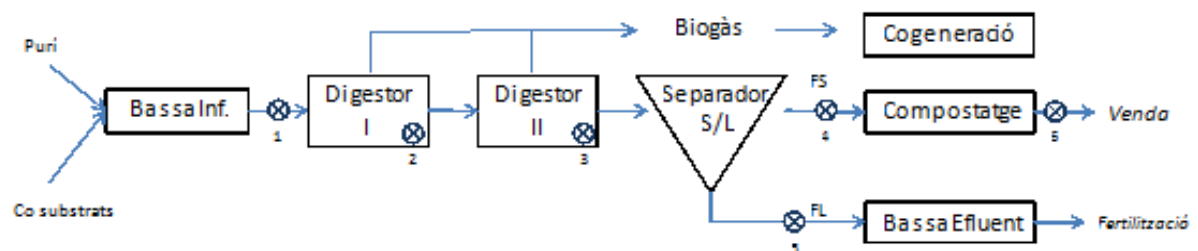


Figura 2.1.5 Esquema de funcionament de la planta de digestió aeròbia de SAT Sant Mer.

Els equips que constitueixen la instal·lació són els següents:

- Bassa de recepció de purins amb agitació de 58'9 m³ de capacitat (Figura 2.1.6).
- Bassa de recepció de residus sòlids i líquids amb agitació de 129 m³ de capacitat.
- Digestor anaerobi primari (Figura 2.1.7): reactor de 2.078 m³, convenientment aïllat, agitat (2 agitadors laterals) i amb circuit intern de calefacció mitjançant aigua calenta obtinguda de l'equip de cogeneració. El temps de retenció hidràulic (TRH) està fixat a 35 dies.
- Digestor anaerobi secundari: reactor de 1.450 m³, aïllat i agitat (2 agitadors laterals), amb TRH de 24 dies.
- Gasòmetres flexibles en l'espai de cap dels reactors que serveix per l'emmagatzematge del biogàs generat amb una capacitat total de 1.000 Nm³ (600 Nm³ i 400 Nm³ de capacitat, respectivament).
- Sistema de desulfuració biològica mitjançant la injecció d'aire de manera controlada a les zones d'emmagatzematge del biogàs.



Figura 2.1.6 Bassa de recepció de la planta de SAT Sant Mer.



Figura 2.1.7 Digestor anaerobi primari i secundari (al fons) de la planta de SAT Sant Mer.

- Equip de cogeneració (370 kWe) instal·lat en un contenidor de 22 m³ (Figura 2.1.8).
- Torxa de seguretat de 4 m d'alçada.
- Caseta d'obra de 18 m², on es situa la sala de control i una zona destinada a la recuperació de calor del motor de cogeneració (intercanviador de calor).
- Equip de transformació i interconnexió a la xarxa elèctrica per explotació de l'energia.
- Separador de fases sòlid/líquid, tamís i vis-sense-fi compactador (Bauer S885) (Figura 2.1.9).
- Bassa emmagatzematge impermeabilitzada de la fracció líquida digerida de 10.000 m³ de capacitat.
- Trinxeres de compostatge (Figura 2.1.10): 5 trinxeres (3,5 x 20 x 1,5 m) amb aireació forçada mitjançant tubs soterrats, amb regulació del cabal d'aireació mitjançant control de temperatura. La superfície total destinada a compostatge és de 346 m².
- Plataforma de maduració: plataforma pavimentada de 425 m².
- Emmagatzematge de compost final de 15 m² de superfície.
- Zona d'emmagatzematge de la fracció vegetal de 15 m².



Figura 2.1. 8 Equip de cogeneració de la planta de SAT Sant Mer.



Figura 2.1.9 Separador de fases sòlid/líquid de la planta de SAT Sant Mer.



Figura 2.1.10 Trinxeres de compostatge de la planta de SAT Sant Mer.

El present projecte pretén avaluar la introducció de la formació d'estruvita com una alternativa de gestió de la fracció líquida digerida, d'acord amb la Figura 2.1.11.

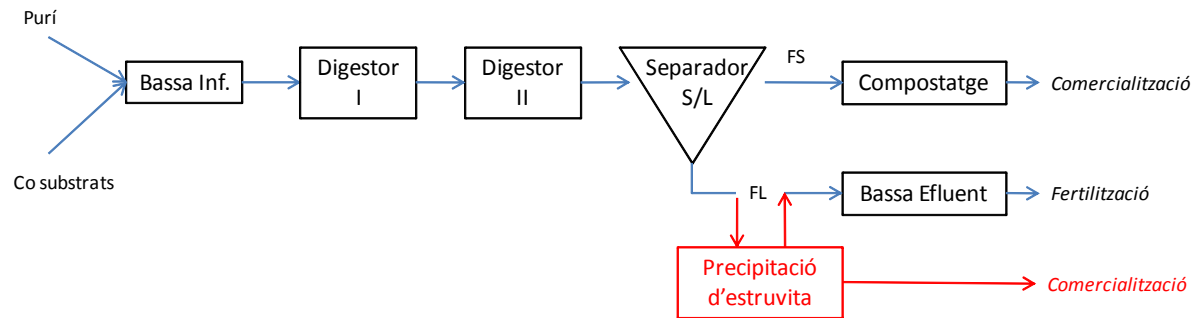


Figura 2.1.11 Esquema de funcionament de la planta de digestió aeròbia de SAT Sant Mer, amb la introducció de la producció d'estruvita com a alternativa per la gestió de la fracció líquida.

2.2 MÈTODES ANALÍTICS

La caracterització dels substrats i seguiment dels assaigs s'ha realitzat mitjançant els mètodes analítics (ITs) descrits en el manual de qualitat de la Fundació GIRO (ISO 9001), així com adaptant les metodologies específiques del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1995). La caracterització dels diferents substrats utilitzats (solucions sintètiques i purins) compren les següents determinacions:

- Contingut en sòlids totals (ST) i volàtils (SV) per secar i calcinació, IT-MA-001.
- Contingut en matèria orgànica mitjançant determinació de la Demanda Química d'Oxigen (DQO), IT-MA-012.
- pH mitjançant elèctrode específic, IT-MA-003.
- Alcalinitat total (AT), parcial (AP) i intermèdia (AI), mitjançant valoració (àcid-base), IT-MA-005.
- Nitrogen total Kjeldhal (NTK), per digestió y destil·lació, IT-MA-011, i contingut de formes amoniacals (NH_4^+) per destil·lació-valoració, IT-MA-010.
- Fòsfor total, per espectrofotometria, IT-MA-044.
- Metalls (Cd, Ni, Cr, Cu, Pb i Zn), per espectrometria.
- Concentració en cations (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}) i anions (Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{-2} , SO_4^{-2}) mitjançant cromatografia iònica (IC, CC), IT-MA-046, IT-MA-009, respectivament.

El seguiment de les eficiències del procés de precipitació de l'estruvita en la planta pilot de laboratori s'ha realitzat mitjançant la determinació de l'evolució del pH, alcalinitats (AT, AP i AI), concentració de formes amoniacals ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) i concentració de cations i anions d'acord amb les metodologies indicades.

La caracterització de l'estruvita obtinguda s'ha realitzat mitjançant la determinació de la concentració de cations i anions de la sal redissolta, l'anàlisi elemental de CHN (IT-MA-014), la determinació de la concentració de metalls, així com observacions per microscòpia per determinar la mida i forma dels cristalls.

2.2.1 pH

Durant el transcurs dels assaigs en discontinu, s'ha controlat el pH de les solucions mitjançant un pHmetre CRISON 2000 i un elèctrode 52-02.

L'escala de pH és una manera d'expressar l'acidesa o l'alcalinitat relatives de les solucions aquoses. Els valors normals de pH van de 0 a 14 i l'acidesa és funció de la concentració de H^+ . El mètode està basat en les teories àcid i base de Brönsted i Lowry en què es defineix el pH com:

$$pH = -\log [H^+]$$

Les solucions àcides o bàsiques, com totes les solucions iòniques, són conductores del corrent elèctric. A través d'una membrana d'un vidre especial, molt prima, que separa dues solucions de diferent concentració d'ions hidrogen es desenvolupa una diferència de potencial. Aquest és el fonament de l'elèctrode de vidre. Aquest conté una d'aquestes solucions (la solució de referència), i s'introdueix en l'altra, que és la solució d'assaig. La diferència de potencial, amb referència a un elèctrode de potencial constant es mesura amb un pHmetre que, mitjançant un calibratge intern, la converteix en un valor de pH.

Per iniciar la determinació del pH és necessari calibrar prèviament l'equip amb les solucions tampó. Un cop es posa en marxa l'equip, cal netejar l'elèctrode amb aigua destil·lada i eixugar-lo. Es prem la tecla de calibració i es submergeix l'elèctrode en la solució tampó de pH 7'02, tornant a prémer la tecla de calibració. A continuació l'equip demanarà que es faci servir el tampó de pH 4'00, procedint de la mateixa manera. Un cop acabada la calibració, l'equip està preparat per mesurar el pH, netejant i eixugant l'elèctrode després de cada mesura.

El pH s'expressa en unitats de pH, que el pHmetre CRISON dona amb una resolució de $\pm 0'01$ unitats.

2.2.2 Alcalinitat

La mesura de l'alcalinitat s'ha realitzat per valoració amb control del pH mitjançant un pHmetre CRISON 2000 i un elèctrode 52-02.

L'alcalinitat depèn del pH utilitzat com a punt final de la determinació. El mètode estàndard (2320) de *Standard methods for examination of water and wastewater* (1995), consisteix en la valoració de la mostra amb un àcid fort fins a pH 4'3. A pH 4'3 més del 99% del bicarbonat del sistema és convertit a CO₂. No obstant això, al fer aquesta valoració, s'està incloent més del 80% dels àcids grassos volàtils (AGV), compostos presumiblement abundants en els sistemes anaerobis. Per això es va proposar la utilització de la valoració fins a pH 5'75, que s'ajusta molt al valor real de l'alcalinitat deguda al bicarbonat.

Prenent aquests dos punts finals de pH es defineixen tres paràmetres de mesura de l'alcalinitat: alcalinitat total (AT) mesurada al punt de pH 4'3; alcalinitat parcial (AP) associada a l'alcalinitat al bicarbonat mesurada al punt de pH 5'75 i alcalinitat intermitja (AI) associada a la concentració d'AGV i estimada com la diferència entre ambdues. La relació d'alcalinitats RA es defineix com la fracció d'alcalinitat deguda als AGV (AI) respecte de l'alcalinitat total (AT).

L'alcalinitat de les mostres s'ha determinat prenent un volum conegut de mostra suficient perquè el diafragma de l'elèctrode quedi submergit dins del líquid (uns 10 ó 15 mL) i addicionant-hi àcid sulfúric 0'5N fins obtenir un pH de 5'75 i anotant el volum d'àcid consumit. Amb aquest volum es podrà determinar l'alcalinitat deguda al bicarbonat (AP).

S'ha procedit de la mateixa manera fins assolir un pH de 4'30, per determinar l'alcalinitat total (AT).

L'alcalinitat s'expressa en unitats de carbonat càlcic:

$$AT \text{ (mg CaCO}_3\text{/L)} = \frac{V_{4,3} \cdot N_{H_2SO_4}}{V_{mostra}} \cdot 50$$

$$AP \text{ (mg CaCO}_3\text{/L)} = \frac{V_{5,75} \cdot N_{H_2SO_4}}{V_{mostra}} \cdot 50$$

Essent V_{4,3}, V_{5,75}, i V_{mostra} els volum d'àcid consumit per arribar al pH indicat al subíndex i el volum de mostra utilitzat, respectivament, i N la normalitat de l'àcid utilitzat.

2.2.3 Nitrogen amoniacal i Nitrogen Kjeldhal

Les determinacions de Nitrogen amoniacal i Nitrogen Kjeldhal s'han realitzat amb un destil·lador Büchi B-324 (Figura 2.2.1), amb valorador automàtic Metrohm 702 SM Titrino. La digestió de les mostres per la determinació del Nitrogen Kjeldahl s'ha realitzat amb un digestor Büchi K-437 amb sistema d'evacuació de gasos.



Figura 2.2.1 Destil·lador Büchi B-324.

L'anàlisi pel nitrogen amoniacal es fonamenta en la transformació, en medi líquid, de l'ió amoni (NH_4^+) en amoníac (NH_3) en presència d'una base com l'hidròxid de sodi (NaOH). El NH_3 és destil·lat, recollint-se novament com a NH_4^+ en un volum conegut i en excés d'àcid bòric de concentració coneguda, formant-se borat amònic. La valoració de l'ió botat mitjançant un àcid de normalitat coneguda permetrà quantificar el NH_4^+ present inicialment a la mostra.

Abans de començar la destil·lació de les mostres a caracteritzar cal netejar el circuit del destil·lador per assegurar-se que està net, amb l'opció de l'equip de "LAVADO" i a continuació realitzar la calibració del valorador automàtic. Un cop net i escalfat el destil·lador, cal fer blancs (només amb aigua desionitzada) fins que aquest es mantingui. Finalment, es comprova que l'equip funciona correctament destil·lant un patró comercial que conté 778 ppm N- NH_4^+ (aquesta comprovació s'efectuarà també al final de l'anàlisi).

Per destil·lar les mostres es pesa aproximadament 1 g de mostra dins d'un tub de digestió Kjeldahl. El destil·lat es recull sobre la solució fixadora (àcid bòric) i es valora amb àcid clorhídric 0'1 N amb el valorador automàtic.

Els volums i condicions utilitzats durant la destil·lació són els següents:

15 mL d'aigua desionitzada

15 mL NaOH 40%

50 mL àcid bòric 2%

Amb el següent càlcul obtindrem el resultat en mg N-NH₄⁺/L:

$$\text{N-NH}_4^+ \text{ (mg/L)} = 14.000 \cdot \frac{(V_{\text{HCl}})_{\text{mostra}} - (V_{\text{HCl}})_{\text{blanc}}}{V_{\text{mostra}}} \cdot N_{\text{HCl}}$$

On:

V_{HCl} (mL): volum d'àcid clorhídric consumit en la valoració de la mostra o del blanc

N_{HCl} (N): normalitat de l'àcid clorhídric emprat en la valoració

V_{mostra} (mL): volum de mostra destil·lat.

Pel que fa al mètode pel nitrogen Kjeldahl, permet determinar conjuntament el nitrogen orgànic i el nitrogen amoniacal contingut a la mostra. En aquest cas, cal realitzar primerament una digestió de la mostra amb àcid sulfúric concentrat, un catalitzador i calor, per transformar el nitrogen orgànic en nitrogen amoniacal. A continuació es realitzarà una destil·lació i una valoració tal i com s'ha descrit per la determinació del nitrogen amoniacal.

Per mostres sòlides, el procediment consisteix en pesar entre 0'25 i 0'50 g de mostra sobre paper d'arròs, que posteriorment es doblegarà formant una boleta i s'introduirà en un tub de digestió Kjeldahl. A continuació s'afegeixen 10 mL d'àcid sulfúric concentrat (95-97%) al tub de digestió i una pastilla de catalitzador.

Cal preparar també un blanc i un control. Pel blanc s'introdueix una boleta de paper d'arròs, 1 pastilla de catalitzador i 10 mL d'àcid sulfúric concentrat en un tub de digestió. Pel control es pesen aproximadament 0'05 g d'EDTA sobre

paper d'arròs, fent una boleta i introduint-la dins d'un altre tub de digestió Kjeldahl amb una pastilla de catalitzador i 10 mL d'àcid sulfúric.

Per mostres líquides, el procediment consisteix en pesar entre 4 i 20 ml de mostra en un tub de digestió Kjeldahl. A continuació s'afegeixen una pastilla de catalitzador, 30-50 mL d'aigua Mili-Q i finalment 10 mL d'àcid sulfúric concentrat (95-97%).

Cal preparar també un blanc i un control. Pel blanc s'introdueix 30-50 mL d'aigua Mili-Q, 1 pastilla de catalitzador i 10 mL d'àcid sulfúric concentrat en un tub de digestió. Pel control s'afegeixen 30 mL d'aigua Mili-Q, 4 ml de solució patró de 4.000 ppm N, una pastilla de catalitzador i 10 ml d'àcid sulfúric.

Els tubs de digestió amb les mostres, blanc i control s'han d'introduir en el bloc de digestió, per digerir les mostres durant 60 minuts a 180°C i 60 minuts a 350°C.

Quan els tubs estan freds, es pot començar a destil·lar el blanc, els controls i finalment les mostres. El destil·lat es recull sobre solució fixadora (àcid bòric) i es valora amb àcid clorhídric 0'1N amb el valorador automàtic.

Els volums i condicions utilitzats durant la destil·lació són els següents:

40 mL d'aigua desionitzada (mostres sòlides)/10 mL (mostres líquides)

40 mL NaOH 40%

30 mL àcid bòric 2%

Amb el següent càlcul obtindrem el resultat en mg N_K/kg:

$$N_K \text{ (mg/kg)} = 14.000 \cdot \frac{(V_{HCl})_{mostra} - (V_{HCl})_{control}}{P_{mostra}} \cdot N_{HCl}$$

On:

V_{HCl} (mL): volum d'àcid clorhídric consumit en la valoració de la mostra o del control

N_{HCl} (N): normalitat de l'àcid clorhídric emprat en la valoració

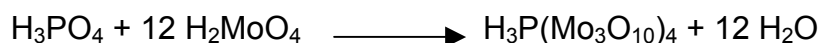
P_{mostra} (g): pes de mostra digerit.

2.2.4 Fòsfor total

Per la determinació del fòsfor total s'ha utilitzat un espectrofotòmetre HACH LANGE DR 2800, espectrofotòmetre VIS amb un rang de longitud d'ona de 340 a 900 nm.

El procediment consisteix en realitzar una digestió de la mostra per oxidar la matèria orgànica que pugui contenir i alliberar el fòsfor com a ortofosfat. Per la determinació de l'ortofosfat s'utilitza el mètode amb àcid vanadomolibdofosfòric. En medi àcid, els ions ortofosfat reaccionen amb el molibdat amònic per formar àcid molibdofosfòric que en presència de vanadi dona lloc a l'àcid vanadomolibdofosfòric de color groc. La intensitat d'aquest color és proporcional a la concentració de fosfat, que mesurarem a una longitud d'ona de 420 nm.

La reacció que té lloc és la següent:



Es procedeix realitzant una calcinació de la mostra, de la mateixa manera que per la determinació dels sòlids volàtils, i realitzant posteriorment una digestió àcida amb l'addició de 10 mL de HCl (1:1) sobre el propi cresol i agitant per dissoldre les cendres. En cas de què la mostra presenti turbidesa, cal filtrar-la amb un filtre d'acetat de cel·lulosa de 0'45 µm. El filtrat es transfereix a un matrau de 100 mL i s'enrasa amb aigua, netejant bé la càpsula i el sistema de filtració per recollir la mostra completament.

Paral·lelament, cal preparar un blanc (afegint 10 mL de HCl en un matrau de 100 mL i enrasant amb aigua); un control (afegint 10 mL de HCl i 9 mL de patró fosfat de 100 ppm P en un matrau de 100 mL i enrasant amb aigua); i els patrons i el blanc per realitzar la corba de calibració (afegint 35 mL de patró i 10 mL de reactiu de vanadat-molibdat en un matrau de 50 mL per cadascun dels patrons de 1, 5, 20 i 40 ppm P, i només 10 mL del reactiu i aigua pel blanc).

Les mostres s'han de preparar afegint 35 mL de mostra digerida i 10 mL de reactiu vanadat-molibdat en un matrau de 50 mL i enrasant amb aigua, i procedint de la mateixa manera amb el blanc i el control.

A continuació cal mesurar l'absorbància de totes les mostres, blanc, control i patrons a una longitud d'ona de 420 nm, passats 10 minuts de la seva preparació.

Els resultats del fòsfor total de les diferents mostres es calcula interpolant la recta de calibrat obtinguda amb els patrons aplicant la següent equació:

$$y=a+bx$$

on:

- y és el valor de l'absorbància mesurada en l'espectrofotòmetre
- a és l'ordenada en l'origen (la intercepció)
- b és la pendent de la recta
- x és la variable, en aquest cas la concentració de fosfat en mg P/L present en el tub.

Després cal considerar la dilució de la mostra, restar-li el blanc i considerar el volum inicial de la mostra. Finalment, s'ha de considerar el pes de les cendres per saber la concentració de fòsfor a la mostra, obtenint d'aquesta manera la concentració de fòsfor total present a la mostra en µg/g.

2.2.5 Sòlids totals i sòlids volàtils

El procediment consisteix en pesar en un recipient tarat (càpsula de porcellana assecada prèviament a la mufla durant 1 hora a 550°C) una mostra ben homogeneïtzada, que s'asseca a una estufa a 105°C durant 24 h, fins a pes constant. Amb aquesta operació obtenim els Sòlids Totals.

A continuació, es calcina la mostra a 550°C a la mufla durant 3 hores i mitja i es pesa. De la diferència de pes entre els Sòlids Totals i les cendres obtenim els Sòlids Volàtils.

Càlcul pels sòlids Totals:

$$ST (\% \text{ en pes sobre mostra fresca}) = \frac{ST(g)}{100 g \text{ mostra}} = \frac{(C - A)}{(B - A)} \cdot 100$$

A: Pes càpsula (g)

B: Pes càpsula + mostra (g)

C: Pes càpsula + residu sec a 105°C (g)

Càlcul pels sòlids Volàtils:

$$SV (\% \text{ en pes sobre mostra fresca}) = \frac{SV(g)}{100 g \text{ mostra}} = \frac{(C - D)}{(B - A)} \cdot 100$$

A: Pes càpsula (g)

B: Pes càpsula + mostra (g)

C: Pes càpsula + residu sec a 105°C (g)

D: Pes càpsula + residu a 550°C (g)

2.2.6 Cromatografia iònica

L'equip utilitzat per la determinació d'anions ha estat un cromatògraf iònic Metrohm 861 Advanced Compact IC (Figura 2.2.2), amb columna d'intercanvi iònic Metrosep A Supp 4 (Metrohm) i supressor de CO₂. La determinació de cations s'ha realitzat amb un cromatògraf iònic Metrohm 790 Personal IC (Figura 2.2.3) amb columna d'intercanvi iònic Metrohm Metrosep C2. En tots dos casos s'ha disposat d'un mostrejador Metrohm 863 Compact Autosampler per la injecció automàtica de les mostres a l'equip.



Figura 2.2.2 Cromatògraf iònic Metrohm 861 Advanced Compact IC.

Aquest mètode permet la separació d'ions i molècules polars basat en les propietats de càrrega de les molècules. L'analit constitueix la fase estacionària (columna), i els seus grups funcionals iònics interactuaran amb els ions de càrrega oposada que conté la mostra.

En funció de l'analit utilitzat es poden determinar els cations o els anions de la mostra. En el cas de la cromatografia d'intercanvi catiònic, l'analit de la fase estacionària conté grups funcionals carregats negativament, i per tant reté els cations carregats positivament de la mostra. Permet determinar ions de calci, magnesi, sodi, potassi i amoni.



Figura 2.2.3 Cromatògraf iònic Metrohm 790 Personal IC.

En canvi, en el cas de la cromatografia d'intercanvi aniónic, l'analit conté grups funcionals carregats positivament que retenen els grups amb càrrega negativa de la mostra. Permet determinar ions de sulfat, fosfat, nitrats i nitrits.

En la determinació d'anions es treballa amb àcid sulfúric 0'05M i eluent $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$, realitzant una solució de 1'8 mmol/L de carbonat de sodi i 1'7 mmol/L d'hidrogen carbonat de sodi; mentre que en la determinació de cations l'eluent consisteix en una solució de 4 mmol/L d'àcid L(+)-Tartàric i 0'75 mmol/L d'àcid 2,6-Pyridinedicarboxílic (àcid dipicolínic).

Les mostres a analitzar es centrifuguen i es realitza una dilució del sobrenedant si és necessari, en funció de la concentració d'anions o cations esperada. A continuació s'agafen uns 5 mL de mostra amb una xeringa i es fa passar per un cartutx C18 (per eliminar la matèria orgànica) i després per un filtre de membrana de Nylon (0,25 μm), i es situen en tubs de mostreig adequats. També s'ha de preparar un blanc d'aigua destil·lada i els patrons, que s'hauran filtrat per un filtre de membrana de Nylon (0,25 μm).

L'equip s'ha de preparar amb la columna i eluents corresponents i posar en marxa les bombes. Els tubs amb el blanc, els patrons i les mostres es col·loquen al mostrejador automàtic perquè s'injectin al cromatògraf segons la

seqüència que definim al software. Un cop l'equip estigui estabilitzat, es pot iniciar el mostreig.

Un cop finalitzat el mostreig, cal efectuar una recalibració de l'equip, revisant prèviament els cromatogrames dels patrons per comprovar que la identificació i integració dels pics és correcta, o corregir-la si és necessari. Després s'assignarà a cada cromatograma de patró el nivell de calibració corresponent. Un cop recalibrat l'equip, s'han de reprocessar les mostres i comprovar que els pics estan correctament identificats.

Els resultats dels diferents anions/cations de les diferents mostres es calculen interpolant en la recta de calibrat obtinguda amb els patrons, aplicant la següent equació:

$$y = a + bx$$

on:

y és el valor de l'àrea del pic cromatogràfic

a és l'ordenada en l'origen (la intercepció)

b és la pendent de la recta

x és la variable, en aquest cas la concentració d'analit en g/mL.

A continuació, corregim aquest càlcul restant la concentració del blanc a la mostra. Després s'ha de considerar la dilució de la mostra (volum del matrau) i el pes de la mostra (quan es fa dilució). Obtindrem d'aquesta manera la concentració dels diferents anions/cations presents en la mostra en µg/g (mg/Kg).

2.2.7 CHN

L'equip emprat per determinar el contingut de C, H i N en la seva forma elemental ha estat el TruSpec® CHNS, LECO® (Figura 2.2.4).



Figura 2.2.4 Equip TruSpec® CHNS, LECO®.

Per la determinació analítica en primer lloc cal realitzar els blancs necessaris fins que l'àrea del nitrogen sigui inferior a 1. Posteriorment cal realitzar l'anàlisi del patró, que per mostres sòlides és el EDTA que conté $41'02 \pm 0'13$ %C, $5'56 \pm 0'03$ %H, $9'57 \pm 0'03$ %N. L'anàlisi del patró es fa entre tres i quatre vegades, pesant 0'2000 g d'EDTA en paper d'estany i fent una boleta. S'envia el pes del patró al software, es col·loca la boleta al mostrejador automàtic i es prem la tecla d'inici d'anàlisi. Un cop analitzats els patrons cal comprovar que el percentatge de carboni, nitrogen i hidrogen coincideixi amb el que realment té. Si els percentatges coincideixen, l'equip està preparat per analitzar les mostres. Si els percentatges no coincideixen cal fer una deriva, per tal que el sistema inclogui automàticament els valors dels analits dins del rang.

La seqüència d'operació de l'equip està dividida en tres etapes:

1^a etapa. Purga. La mostra es pesa (entre 0'1000 i 0'2000 g) i s'embolica en paper d'estany fent una boleta i s'introdueix en el capçal de càrrega. El sistema purga qualsevol gas atmosfèric que hagi pogut entrar dins de la boleta.

Paral·lelament el recipient que recull els gasos de la combustió (Ballast®, sistema patentat per LECO®) també es purga.

2ª etapa. Combustió. La mostra entra dins del forn, que està a 950°C, i l'oxigen pur passa pel forn per accelerar el procés de combustió. Els productes de la combustió són principalment CO₂, H₂O, NO_x, N₂. Aquests gasos passen a través d'un filtre en el forn per acabar la combustió i per un refredador termoelèctric, per treure la humitat. Després aquests gasos són recollits en el Ballast®.

3ª etapa. Anàlisi. Els gasos obtinguts en la combustió són homogeneïtzats en el Ballast® a través d'una mescla passiva. Una al·líquota de 3 cc de mostra de combustió homogènia es purga del Ballast® i passa a través dels detectors d'infrarojos de CO₂ i H₂O. Una vegada els gasos estan equilibrats, el C es mesura com a diòxid de carboni per un detector de CO₂ i el H es mesura com a vapor d'aigua en un detector de H₂O. La mostra gasosa, mitjançant un flux de gas heli, passa a través de coure per remoure el O₂ i reduir els NO_x a N₂. Després continua el seu recorregut dins de l'equip passant ara per Lecosorb i Anhidrone per remoure el CO₂ i retenir el H₂O respectivament. Una cel·la de conductivitat tèrmica determina el contingut en N present en la mostra. El resultat final es mostra en la pantalla de l'ordinador com a percentatge o com a parts per milió (Figura 2.2.5).

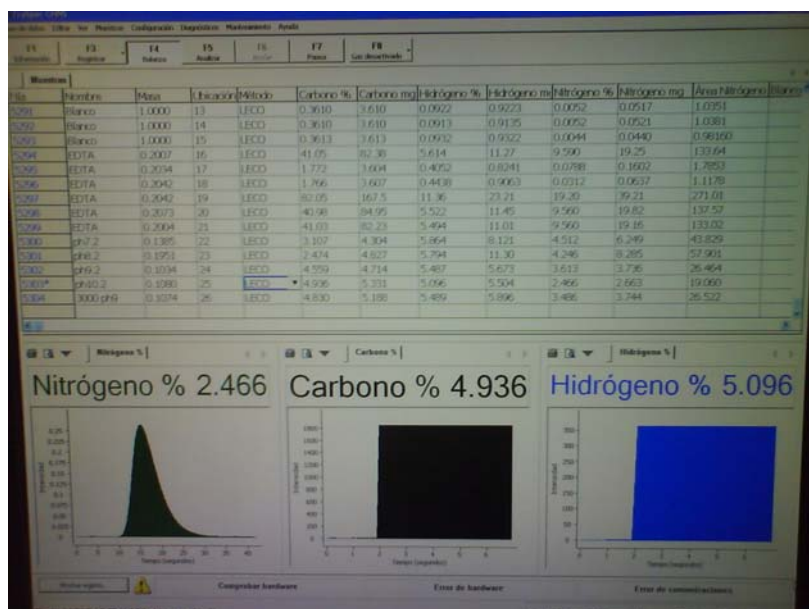


Figura 2.2.5 Pantalla de resultats del software de l'analitzador de C, H i N.

2.2.8 Microscòpia

L'equip utilitzat ha estat el microscopi OLYMPUS IX71 a 20 augments, amb la càmera OLYMPUS DP70.



Figura 2.2.6 Equip Olympus IX71.

La mostra d'estruvita es manté al mateix medi de dissolució que durant la reacció per tal de no alterar el pH. Es pren una gota de la solució agitada, es diposita sobre un portaobjectes i es cobreix amb un cobreobjectes, eliminant l'excés de líquid amb paper absorbent. La mostra preparada s'observa a diferents augments, s'ajusta l'enfoc i es prenen les imatges desitjades amb la càmera.

2.3 ANÀLISI ESTADÍSTIC

Els resultats dels assaigs realitzats per triplicat en règim discontinu s'han tractat estadísticament mitjançant el software R. Les dades van ser tractades amb una ANOVA (Anàlisi de la variança) per determinar si les diferències observades eren significatives o no. En el cas de que de l'Anova resultés que les diferències eren significatives, es va procedir a la separació de mitjanes mitjançant el test de Tukey.

2.4 SUBSTRATS UTILITZATS

Els assaigs s'han realitzat amb diferents tipus de solució problema. En primer lloc, s'ha assajat una solució sintètica tant en assaigs continus com en discontinu. Posteriorment, els resultats obtinguts van permetre definir els assaigs a realitzar amb la fracció líquida digerida de purí vaquí.

Donades les limitacions en el sistema de separació de fases de la instal·lació de SAT Sant Mer, i per motius que es descriuran en apartats posteriors, en els assaigs continus amb purí també es va utilitzar fracció digerida de purí porcí centrifugat.

2.4.1 Solució sintètica

La solució sintètica es va preparar amb sals sintètiques de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4Cl i KH_2PO_4 , i durant l'etapa de reacció s'afegia $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0'18 M) en solució fins assolir una proporció Mg:P:N equivalent a 1:1:1. Les concentracions de treball es mostren a la Taula 2.4.1.

La preparació de la solució sintètica es va realitzar segons el següent procediment:

1. Es pesen 1'85 g de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 3'88 g de NH_4Cl i 9'70 g de KH_2PO_4 en un matrau aforat de 2 L i s'enrasa amb aigua destil·lada.
2. Es prepara la solució de Mg amb 18'15 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en un matrau aforat de 500 mL i s'enrasa amb aigua destil·lada.

Taula 2.4.1 Concentració dels diferents elements a la solució sintètica.

Element	mg/L	M
Mg	857	0'035
P	1.084	0'035
N	500	0'035

2.4.2 Fracció líquida digerida de purí de vaca

Per l'obtenció d'estruvita amb purí es va treballar amb la fracció líquida digerida (FLD) del purí vaquí procedent del separador sòlid líquid de la planta de SAT Sant Mer. Aquesta FLD es va caracteritzar d'acord amb la metodologia per poder determinar les quantitats de fòsfor i magnesi necessàries per aconseguir una relació equimolar amb el nitrogen.

La fracció líquida es va sotmetre a un tractament de tamisat (per un diàmetre de porus de 500, 250 o 125 μm) per eliminar sòlids en suspensió i matèria orgànica que puguin interferir en el procés de formació de l'estruvita (Figura 2.4.1 i Figura 2.4.2). Així mateix, es va analitzar l'efecte d'una operació de centrifugació a dos velocitats (3.000 i 8.000 rpm), per determinar amb quin procediment s'obté un millor rendiment a la reacció i millor qualitat de l'estruvita obtinguda.



Figura 2.4.1 Tamisos utilitzats per la separació de les fraccions inferiors a 500, 250 i 125 μm .



Figura 2.4.2 Procés de tamisat de la fracció líquida digerida de purí vaquí.

2.4.3 Fracció líquida digerida centrifugada de purí de porc

Pels assaigs en continu, la fracció líquida digerida de purí vaquí ha estat substituïda per fracció líquida digerida de purí de porc, ja que aquests ens el subministraven en volums suficients per realitzar els assajos en continu.

Aquesta fracció líquida va ser analitzada per determinar el seu contingut d'amoni, fosfat i magnesi i poder calcular la quantitat de reactius necessaris per assolir una relació equimolar N:P:Mg.

2.5 MUNTATGES EXPERIMENTALS I ASSAIGS REALITZATS

S'han realitzat dos tipus de muntatges experimentals, en discontinu i en continu, i un total de 34 experiments (Taula 2.5.1).

Taula 2.5.1 Assaigs de precipitació d'estruvita realitzats

	Discontinuu*	Continu
Solució Sintètica	16	3
FL de purí digerit	11	4

*Els assaigs en discontinu s'han realitzat per triplicat cada un

A continuació es descriuen els muntatges experimentals en discontinu i el reactor continu, així com la metodologia dels diferents assaigs.

2.5.1 Assaigs en discontinu

2.5.1.1 Muntatge experimental

El muntatge experimental pels assaigs en discontinu consta d'un vas de precipitats de 600 mL que conté la solució sintètica o purí, i d'un vial de 120 mL que conté la solució de magnesi. El vial es troba connectat amb el vas de precipitats mitjançant un goter (Figura 2.5.1). Es disposa d'un agitador magnètic, i d'un pHímetre per mesurar el pH en continu. La regulació del pH en el transcurs de l'experiment es realitza subministrant amb una pipeta Pasteur NaOH 2M.



Figura 2.5.1 Muntatge discontinu amb solució sintètica.

2.5.1.2 Procediment experimental assaigs discontinus amb solució sintètica

Els experiments en discontinu s'han realitzat amb el procediment que es descriu a continuació.

1. La solució sintètica, preparada d'acord amb el procediment descrit a l'apartat 2.4.1, es distribueix en volums de 400 mL en vasos de precipitats de 600 mL, que es tapen amb parafilm per reduir la possible volatilització del NH_3 , d'acord amb el procediment descrit per Nelson *et al.* (2003).
2. Cada solució s'ajusta al pH que es vulgui assajar amb l'addició de NaOH 2M, controlant el volum afegit.
3. La solució de Mg es distribueix en volums 100 mL de solució en vials de 120 mL.
4. Cada vas amb solució sintètica es situa en un agitador magnètic, i es connecta al vial de Mg amb un goter (Figura 2.5.1).
5. Cada assaig es realitza per triplicat.
6. Per iniciar la reacció s'obre el pas dels diferents goters, amb els vasos en agitació.
7. Durant el temps de reacció, es controla que el pH de la solució sigui el requerit, ajustant-lo amb NaOH 2M si és necessari. Cada vas s'acompanya d'una proveta de 10 mL amb solució de NaOH, que es va afegint amb una pipeta Pasteur.
8. El temps de reacció és de 90 minuts, amb una velocitat d'addició de la solució de Mg de 1 mL/min.
9. Un cop es finalitza l'addició de Mg, es manté l'agitació durant 20-30 minuts per assegurar que ha finalitzat la reacció.
10. Es pren una mostra d'1 mL de la solució en agitació en un microtub per l'observació dels cristalls formats per microscopia.
11. S'atura l'agitació i es deixa precipitar el sòlid format durant 24 hores.
12. Es prenen dues mostres de 10 mL del sobrenedant.
13. Es decanta el sobrenedant del vas; el precipitat obtingut s'asseca durant 24 h a 35° C a la incubadora.
14. Es redissolen 0'02 g de sòlid en un matrau aforat de 100 mL i s'enrasa amb aigua destil·lada. Es baixa el pH amb HCl fins un pH entre 4 i 5. Es pren una mostra de 10 mL de la solució de sals per realitzar l'anàlisi cromatogràfic de la composició de l'estruvita.

La Figura 2.5.2 mostra un esquema dels passos que es realitzen per obtenir les mostres de sobrenedant, estruvita i estruvita redissolta un cop finalitzada la reacció.

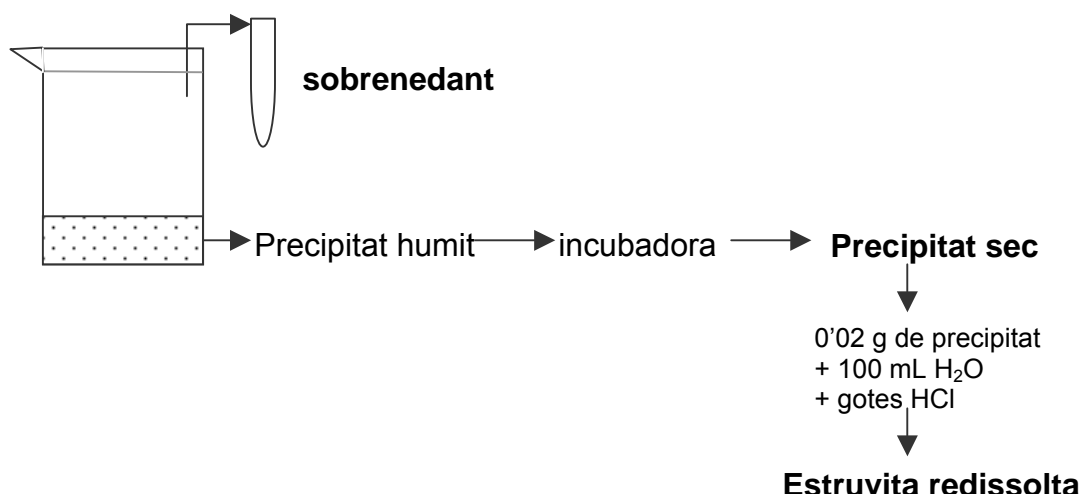


Figura 2.5.2 Esquema dels productes obtinguts després de la reacció.

Pel que fa a la conservació de les mostres, un vial del sobrenedant final es congela i l'altre es manté en refrigeració fins la realització de l'analítica. El sòlid obtingut es conserva en un vial a temperatura ambient, i el sòlid redissolt es manté en refrigeració fins la realització de l'analítica. Els paràmetres que es van avaluar en aquest assaigs en discontinu van ser el pH, la temperatura, l'alcalinitat i la velocitat d'agitació, en un total de 16 assajos (Taula 2.5.2).

Els resultats obtinguts es van contrastar amb els càlculs realitzats amb el programa d'equilibri químic Visual Minteq (Çelen *et al.*, 2007), que té una àmplia base de dades termodinàmica i que permet realitzar càlculs d'especiació, solubilitat i equilibri de les fases sòlides i dissoltes de minerals en solucions aquoses.

Taula 2.5.2 Assaigs discontinus amb solució sintètica

	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10
Temperatura 25°C	✓	✓	✓	✓
Temperatura 36°C	✓	✓	✓	
Velocitat d'agitació baixa		✓		
Velocitat d'agitació mitja		✓		
Velocitat d'agitació alta		✓		
Alcalinitat Na ₂ CO ₃ (10'25 g CaCO ₃ /L)		✓		
Alcalinitat Na ₂ CO ₃ (5'125 g CaCO ₃ /L)		✓		
Alcalinitat Na ₂ CO ₃ (20'50 g CaCO ₃ /L)		✓		
Alcalinitat CaCO ₃ (10'25 g CaCO ₃ /L)		✓		
Alcalinitat CaCO ₃ (5'125 g CaCO ₃ /L)		✓		
Alcalinitat CaCO ₃ (20'50 g CaCO ₃ /L)		✓		

2.5.1.3 Procediment experimental assaigs discontinus amb fracció líquida digerida de purí vaquí

Pel que fa a l'assaig amb fracció líquida digerida de purí vaquí, el procediment ha estat el següent:

1. La fracció líquida digerida de purí vaquí es sotmet a tractament de centrifugació (8.000 rpm durant 20 minuts) o tamisat (per filtres de 500, 250 o 125 μm).
2. La fracció tamisada o centrifugada es distribueix en volums de 300 mL en vasos de precipitats de 600 mL.
3. S'addicionen 6'69 g de KH_2PO_4 a cada vas de precipitats i es tapen amb parafilm.
4. Cada solució s'ajusta al pH que es vulgui assajar amb l'addició de NaOH (20%), controlant el volum afegit.
5. Es prepara la solució de Mg amb 49'20 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en un matrau aforat de 500 mL i s'enrasa amb aigua destil·lada.
6. Les solucions es distribueixen en volums 100 mL de solució en vials de 120 mL.
7. Cada vas amb purí se situa en un agitador magnètic, i s'hi connecta al vial de Mg amb un goter (Figura 2.5.3).
8. Cada assaig es realitza per triplicat.



Figura 2.5.3 Muntatge discontinu amb fracció líquida digerida.

A continuació l'assaig es desenvolupa seguint els mateixos passos que els descrits per la solució sintètica, amb l'única diferència que la concentració de la solució de sosa afegida és del 20%, per tal de reduir el volum requerit per regular el pH.

Els assaigs realitzats amb purí es recullen a la Taula 2.5.3. En primer lloc es va assajar la reacció amb el purí centrifugat a 8.000 rpm durant 10 minuts a temperatura ambient a 4 pH diferents: pH 7, 8, 9 i 10 i en un assaig a pH 9 sense afegir fosfats. Per tal d'assimilar les condicions de sortida del purí en una centrífuga tipus industrial, s'ha realitzat una prova a pH 9 amb el purí centrifugat a 3.000 rpm durant 10 minuts. Posteriorment, s'ha realitzat l'assaig a pH 9 amb purí sense tamisar i amb purí tamisat per 500, 250 i 125 µm. La fracció de 125 µm també s'ha utilitzat en un assaig a pH 10 (Taula 2.5.3).

Taula 2.5.3 Assaigs discontinus amb la fracció líquida digerida de purí vaquí

	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10	pH 9 sense fosfats
FLD fresca			✓		
FLD tamís 500 µm			✓		
FLD tamís 250 µm			✓		
FLD tamís 125 µm			✓	✓	
FLD centrifugada 3.000 rpm 10 min			✓		
FLD centrifugada 8.000 rpm 10 min	✓	✓	✓	✓	✓

2.5.2 Assaigs en continu

2.5.2.1 Muntatge experimental reactor continu

Es va treballar amb un reactor de vidre de 20 L de capacitat, constituït per una zona inferior de reacció i una zona superior de precipitació, que evitava que les partícules sòlides sortissin del reactor (Figura 2.5.4). Aquest disseny es basa en les aportacions realitzades per Valsami-Jones (2004) i Pastor *et al.* (2010) per aquest tipus de reactor. El reactor funcionava de mode continu respecte a la fase líquida, i de mode discontinu respecte la fase sòlida formada.

A continuació es descriuen els principals equips utilitzats en el muntatge experimental:

1. Estructura metàl·lica de subjecció (Trallero-Schedule)
2. Reactor de vidre de precipitació química (20L) encamisat (per al control de temperatura de reacció) amb sistema intern de deflectors (Figura 2.5.5) per a l'optimització de la reacció i posterior sedimentació (Mod. T-2880, Trallero-Schedule)
3. Bany termostàtic per a l'escalfament del reactor de precipitació (25-90°C), amb sistema intern d'impulsió (Mod. TCB-22 Selecta).
4. Sistema de control-regulació per a la dosificació de reactius (Mg, P) i control continu (PID) del pH per la dosificació de la sosa (Mod. 4238, Chemitec) (Figura 2.5.6), incloent sondes específiques (Crison 5212), connexions i canya d'immersió.
5. Bomba peristàltica d'alimentació de substrat o medi a reaccionar (Mod. 323, Watson Marlow) (Figura 2.5.7) amb variador de freqüència i automatització mitjançant temporització externa per al control de la homogeneïtzació del sistema.
6. Dues bombes peristàltiques per la dosificació de sosa i solució de Mg.
7. Agitador mecànic amb variador de freqüència (Mod. RW-20 digital, IKA)
8. Connexions (tubs) en silicona i PVC.



Figura 2.5.4 Reactor.



Figura 2.5.5 Deflectors i agitador del reactor.



Figura 2.5.6 Controlador de pH CHEMITEC 4238.



Figura 2.5.7 Bomba peristàltica per l'entrada d'influent.

Tant la solució influent com la solució de Mg i la sosa s'addicionen a través de tubs amb entrada per la part superior i sortida a la zona de reacció del reactor propera a l'agitador, connectats a ampolles subministradores (Figura 2.5.8). Per estudiar l'efecte de l'aireació, es va situar un difusor d'aire al fons del reactor, sota l'agitador, que generava petites bombolles d'aire. L'aireació promou el stripping de CO_2 de la solució, amb el consegüent increment del pH i reducció en el consum de sosa. La Figura 2.5.9 mostra esquemàticament el funcionament del reactor.



Figura 2.5.8 Ampolles subministradores de sosa i Mg.

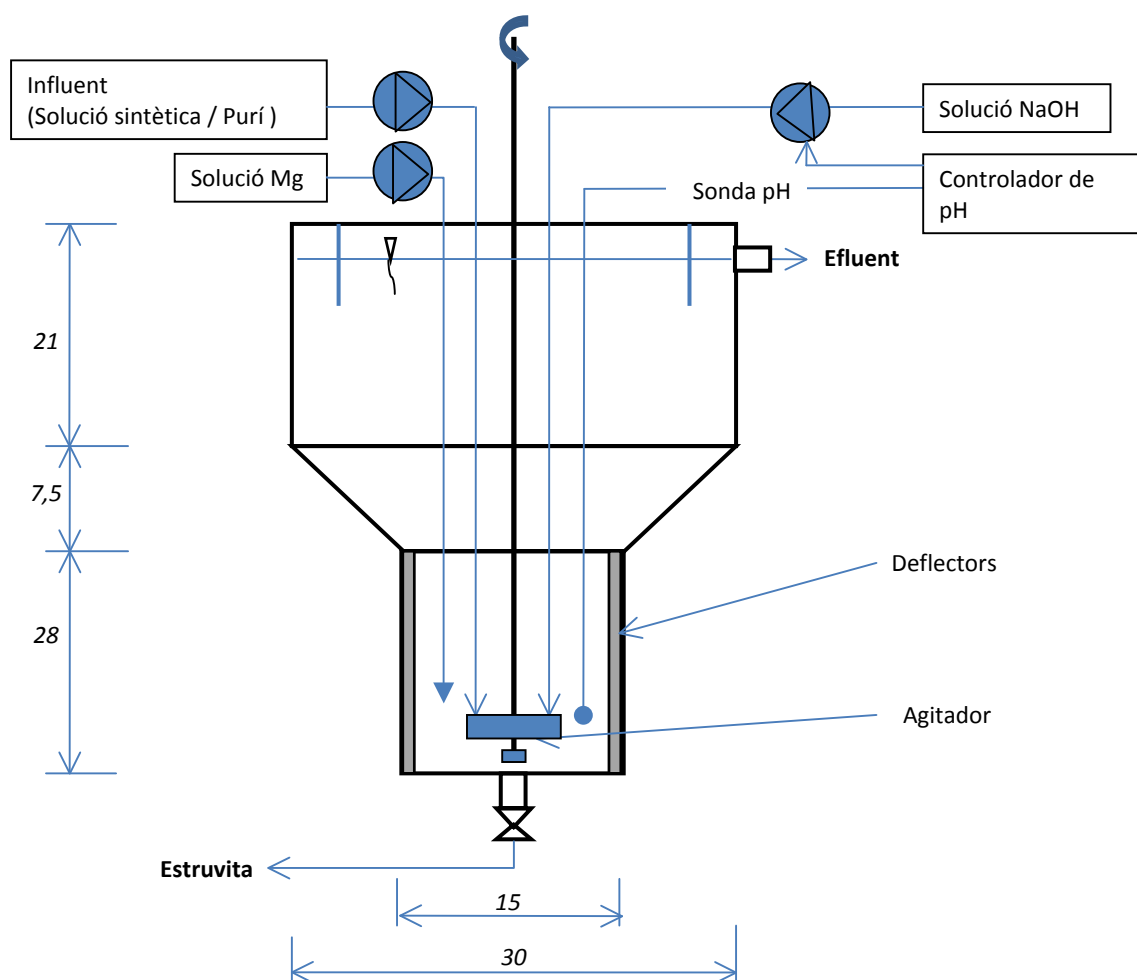


Figura 2.5.9 Esquema de la planta pilot d'estrúvita (mides en cm).

El temps de retenció hidràulic (TRH) es va establir en 20 hores. TRH inferiors a les 10 hores, serien suficients d'acord amb la bibliografia consultada per obtenir una bona eficiència de recuperació (Pastor *et al.*, 2010; Suzuki *et al.* 2007; Moerman *et al.*, 2009; Münch i Barr, 2000; Jaffer *et al.*, 2002), però TRH més llargs permeten obtenir cristalls d'estruvita de longitud superior.

2.5.2.2 Procediment experimental assaigs en continu amb solució sintètica

Es preparava la solució sintètica amb les mateixes concentracions utilitzades en els assaigs en discontinu, diluint 14'80 g de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 31'00 g de NH_4Cl i 77'60 g de KH_2PO_4 en 20 litres d'aigua destil·lada. El cabal de la bomba de l'influent va ser d'1 L/h. En el cas de l'assaig amb aireació, per tal que es pogués produir el stripping de CO_2 , la solució sintètica es complementava amb Na_2CO_3 per aconseguir una alcalinitat equivalent a la de la FLD.

D'altra banda, es preparava la solució de magnesi, dissolent 148'00 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 1 L d'aigua, per cada 20 L de solució sintètica que reaccionés. La solució es situava en una ampolla subministradora connectada a la bomba corresponent. El cabal de la bomba va ser de 0'05 L/hora.

Finalment, la sosa amb una concentració al 4% w/v, en una segona ampolla subministradora connectada a la bomba regulada per controlador de pH. Al finalitzar cada assaig, es recuperaven les dades registrades pel controlador de pH, per poder conèixer l'evolució del pH dins del reactor en cada moment.

Es van realitzar tres assaigs a pH 9, amb una durada cadascun de 30 hores; el primer amb una velocitat d'agitació de 100 rpm, el segon amb una velocitat d'agitació de 200 rpm i el tercer amb aireació de 5 L/min per la part inferior del reactor i una velocitat d'agitació de 50 rpm (Taula 2.5.4). D'aquesta manera es pretenia estudiar l'efecte de la velocitat d'agitació sobre el rendiment de la reacció, el consum de sosa i la mida dels cristalls d'estruvita obtinguts.

Taula 2.5.4 Condicions assajades en règim continu a pH 9

	Agitació 100 rpm	Agitació 200 rpm	Aireació 5 L/min i agitació 50 rpm	Aireació 5 L/min i agitació 50 rpm sense addició de Mg ni P
FLD de purí de porc	✓	✓	✓	✓
Solució sintètica	✓	✓	✓	

Durant l'assaig, es van prendre tres mostres de l'efluent de sortida, a les 21h, 24h i 30h de funcionament del reactor, per comprovar els rendiments de reacció. En finalitzar l'assaig, s'aturava l'agitador i es deixava sedimentar la sal produïda, per obrir l'aixeta inferior i obtenir una mostra d'estruvita. L'estruvita obtinguda s'assecava a la incubadora a 36°C. Un cop seca, es redissolien 0'020 g de sal en 100 mL d'aigua destil·lada, reduint el pH de la solució amb HCl. Finalment, es buidava completament el reactor per tal d'iniciar el següent assaig. Les mostres de sobrenedant, estruvita seca i redissolta es conservaven de la mateixa manera indicada als assaigs en discontinu.

2.5.2.3 Procediment experimental assaigs en continu amb fracció líquida centrifugada de purí de porc

D'acord amb els resultats obtinguts en els assaigs en discontinu amb la fracció líquida digerida de purí vaquí, es va veure la necessitat de treballar amb una fracció líquida centrifugada per una major eficiència en l'obtenció d'estruvita. Per la limitació en els volums de tractament dels equips de centrifugat del laboratori, es va procedir a realitzar els assaigs continus amb fracció líquida de purí ja centrifugat en planta industrial, optant per un purí de porc per qüestions de disponibilitat.

El purí es situava al bidó d'influent, afegint 660'90 g de KH_2PO_4 per cada 20 L per tal de disposar d'una proporció d'amoni i fosfat 1:1. El cabal de la bomba de l'influent va ser d'1 L/h. D'altra banda, es preparava la solució de magnesi, dissolent 962'61 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 2 L d'aigua, de nou per cada 20 L de purí. La solució es situava en una ampolla subministradora connectada a la bomba corresponent. El cabal de la bomba va ser de 0'1 L/h. Finalment, la sosa al 20% w/v, es situava en una segona ampolla subministradora connectada a la bomba dosificadora per controlar el pH.

Es van realitzar tres assaigs a pH 9; el primer amb una velocitat d'agitació de 100 rpm, el segon amb una velocitat d'agitació de 200 rpm i el tercer amb aireació de 5 L/min per la part inferior del reactor i una velocitat d'agitació de 50 rpm. Per comprovar la pèrdua d'amoníac per stripping amb l'aireació, es va realitzar un assaig control sense addició de reactius (Taula 2.5.4). D'aquesta manera es pretenia estudiar l'efecte de la velocitat d'agitació sobre el rendiment de la reacció, el consum de sosa i la mida i puresa dels cristalls d'estruvita obtinguts quan s'utilitzava la fracció líquida digerida de purí.

Durant l'assaig, i un cop l'efluent iniciava la seva sortida pel conducte de la part superior del reactor, es prenen mostres periòdiques cada hora per comprovar el rendiment de reacció.

Un cop finalitzat l'assaig, el reactor es buidava totalment per recuperar la màxima quantitat d'estruvita, obrint l'aixeta inferior del reactor (Figura 2.5.10) i recollint l'efluent en cubells on es deixava sedimentar la sal (Figura 2.5.11). Per decantació, es recuperava el sobrenedant del cubell, que es tornava a situar dins del reactor com a base pel següent assaig. Finalment, es recuperaven les dades registrades pel controlador de pH, per poder conèixer l'evolució del pH dins del reactor en cada moment.



Figura 2.5.10 Buidat del reactor per l'aixeta inferior.



Figura 2.5.11 Efluent extret del reactor per l'aixeta inferior.

L'estruvita obtinguda (Figura 2.5.11) s'assecava a la incubadora a 36°C (Figura 2.5.12). Un cop seca, es redissolien 0'020 g de sal en 100 mL d'aigua destil·lada, reduint el pH de la solució amb HCl.



Figura 2.5.12 Estruvita després del procés d'assecat a la incubadora.

2.6 AVALUACIÓ TÈCNIC-ECONÒMICA

Per tal d'avaluar la nova estratègia de tractament que contempli tant la digestió anaeròbia del purí, el compostatge de la fracció sòlida, com la posterior recuperació dels nutrients de la fracció líquida digerida mitjançant la precipitació d'estruvita, s'ha realitzat el balanç de massa i energia, així com agronòmic per acabar fent una avaluació econòmica.

2.6.1 Balanç de matèria i energia

En primer lloc es realitzarà un balanç de matèria, a partir dels valors de nitrogen i fòsfor del purí d'entrada al procés i del consum de reactius obtingut als assaigs en continu, així com dels rendiments de producció d'estruvita assolits.

El balanç d'energia es realitzarà a partir de les dades obtingudes a la bibliografia sobre plantes de tractament similars, tenint en compte tant el consum de les instal·lacions com la producció d'energia a partir del biogàs generat.

2.6.2 Balanç agronòmic

Es calcularà com es reduirà la superfície agrària útil (SAU) necessària per l'aplicació de la FLD al sòl com a fertilitzant un cop s'hagi implantat la nova estratègia de tractament.

2.6.3 Balanç econòmic

Es valorarà la viabilitat econòmica de la nova estratègia de gestió, a partir de les dades obtingudes als assaigs i les existents a la bibliografia sobre costos, tenint en compte:

- inversió inicial
- costos d'operació (consum de reactius i energia)
- possibles ingressos a obtenir a partir de la venda d'energia i estruvita.

3 RESULTAT

3.1 RESULTATS EXPERIMENTALS

A continuació es presenten els resultats obtinguts amb els 4 blocs d'assaigs, discontinus i continus amb solució sintètica, i fracció líquida de purí digerit.

3.1.1 Assaigs en discontinu amb solució sintètica

Tal com s'ha indicat a l'apartat de materials i mètodes aquest primer bloc d'assaigs té l'objectiu d'avaluar l'efecte dels diferents paràmetres d'operació (pH, temperatura, velocitat d'agitació i alcalinitat) sobre el rendiment i qualitat en la formació d'estruvita, utilitzant solució sintètica amb la composició indicada a la Taula 2.4.1. A continuació es descriuen els resultats obtinguts.

3.1.1.1 Influència del pH

Es van realitzar assaigs en discontinu amb solució sintètica a pH 7, 8, 9 i 10 (a 25°C) per determinar quin era el pH òptim de treball per obtenir el màxim rendiment de recuperació de nitrogen, fòsfor i magnesi.

El consum d'àlcali (NaOH) necessari per ajustar el pH desitjat i mantenir-lo constant durant la reacció es va mesurar, i es mostra a la Figura 3.1.1. Com era d'esperar, un increment en el pH de reacció incrementa el volum de NaOH consumit durant l'assaig. D'una banda, la reacció de formació de l'estruvita fa disminuir el pH de la solució, i de l'altra, la utilització de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com a font de magnesi també en produeix una davallada. L'anàlisi estadístic dels resultats mitjançant Anova i Tukey indiquen que els valors de consum de sosa obtinguts a cada pH són significativament diferents entre ells.

Els resultats d'aquests assaigs en referència al rendiment de la reacció es mostren a la Figura 3.1.2. A mida que s'incrementa el pH de reacció s'observa un increment en l'eficiència d'eliminació dels diferents ions, essent les màximes per a fosfat, magnesi i amoni del 99, 95 i 89%, respectivament. Destaca el fet que a pH 10 l'eficiència d'eliminació és similar a l'obtinguda a pH 9, i fins hi tot inferior pel cas de l'amoni, pel que podem considerar que el pH òptim de treball és proper a pH 9. Així mateix, cal recordar que el consum de sosa a pH 9 també és inferior en un 7% respecte el consum a pH 10. L'anàlisi estadístic de les dades confirma aquestes observacions, ja que indica que els valors

obtinguts són estadísticament diferents, excepte entre el pH 9 i el pH 10 pel que fa a rendiment d'eliminació de fosfat i magnesi; i excepte entre pH 8 i pH 10 pel que fa al rendiment d'eliminació d'amoni.

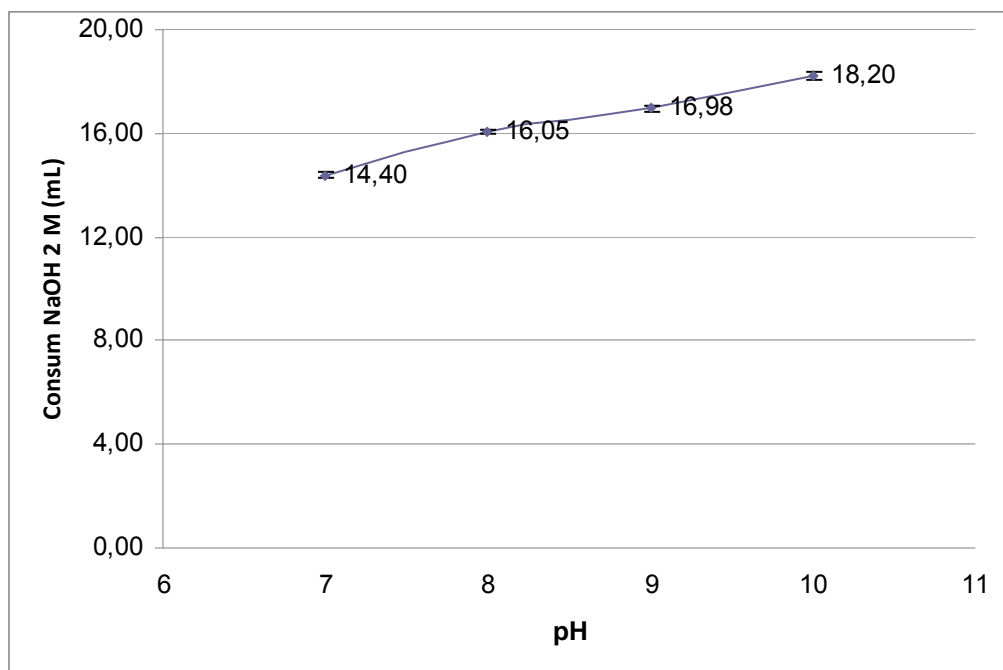


Figura 3.1.1 Consum de NaOH durant la reacció realitzada amb solució sintètica a diferents pH.

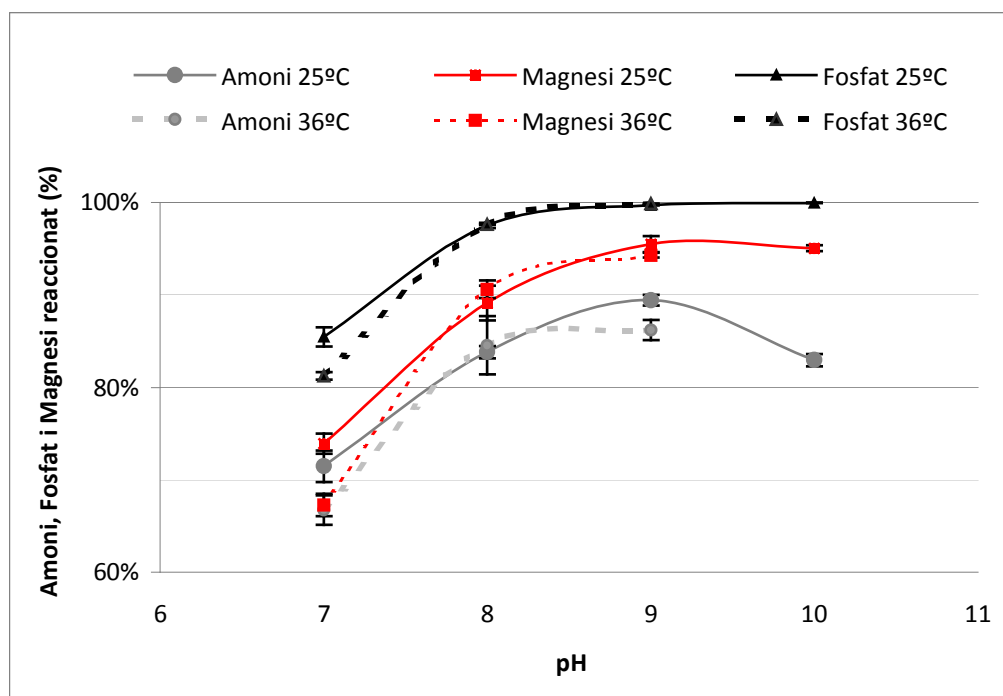


Figura 3.1.2 Rendiment de la reacció, considerant el percentatge d'eliminació d'Amoni, Magnesi i Fosfat.

Aquest resultat està d'acord amb treballs realitzats per Yetilmezsoy i Sapci-Zengin (2009), en què treballant amb l'efluent d'un digestor UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) d'aus de corral va observar que a mida que s'augmentava el pH, el percentatge d'eliminació d'amoni s'incrementava i assolí un màxim al valor de pH de 9. En aquest cas, el percentatge màxim d'eliminació d'amoni va ser del 85'4%. Nelson et al. (2003) van treballar en assaigs en discontinu amb purí porcí, i van establir que la concentració de fosfats disminuïa a mesura que s'augmentava el pH, amb màxims d'eliminació a pH entre 8'9 i 9'25.

3.1.1.2 Influència de la temperatura

Es van realitzar assaigs a pH 7, 8 i 9 incrementant la temperatura a 36°C, per determinar si una temperatura de reacció similar a la de sortida de l'efluent de la digestió anaeròbia mesofílica podia afectar els rendiments observats als assaigs realitzats a temperatura ambient (25°C). Els resultats es mostren a la Figura 3.1.2.

Els rendiments d'eliminació coincideixen pràcticament amb els obtinguts a 25°C, excepte a pH 7, on s'observa un lleugera disminució. Estadísticament, mitjançant l'Anova i el test de Tukey, es confirma que els rendiments d'eliminació de fosfat, amoni i magnesi únicament són significativament diferents entre 25 i 36°C a pH 7. Çelen i Türker (2001) també van observar que la temperatura tenia una influència negligible en la precipitació de l'amoni com a estruvita, quan va realitzar assaigs amb efluents de digestió anaeròbia en un rang de temperatura entre 25 i 40°C. Per tant, aquest paràmetre no es considera limitant, si es treballa al pH òptim establert (pH=9).

3.1.1.3 Influència de la velocitat d'agitació.

Per tal de determinar la influència de la velocitat d'agitació sobre el rendiment de la reacció, i sobretot en el creixement dels cristalls, es van assajar tres velocitats diferents a pH 8: una velocitat baixa (VB) de 300 rpm, una velocitat mitja (VM) de 600 rpm i una velocitat alta (VA) de 900 rpm. Els resultats obtinguts es mostren a la Figura 3.1.3.

Les diferents velocitats estudiades no mostren diferències en els rendiments d'eliminació dels diferents ions, observació que es corrobora en realitzar l'Anova. Segons Kim *et al.* (2009), l'eficiència de la reacció està influenciada per la velocitat i el temps d'agitació, de manera que el rendiment es pot incrementar augmentant qualsevol de les dues variables. Per tant, en aquest cas podem considerar que el temps de reacció ha estat suficient com perquè les diferents velocitats d'agitació del rang estudiat no hagin afectat el rendiment.

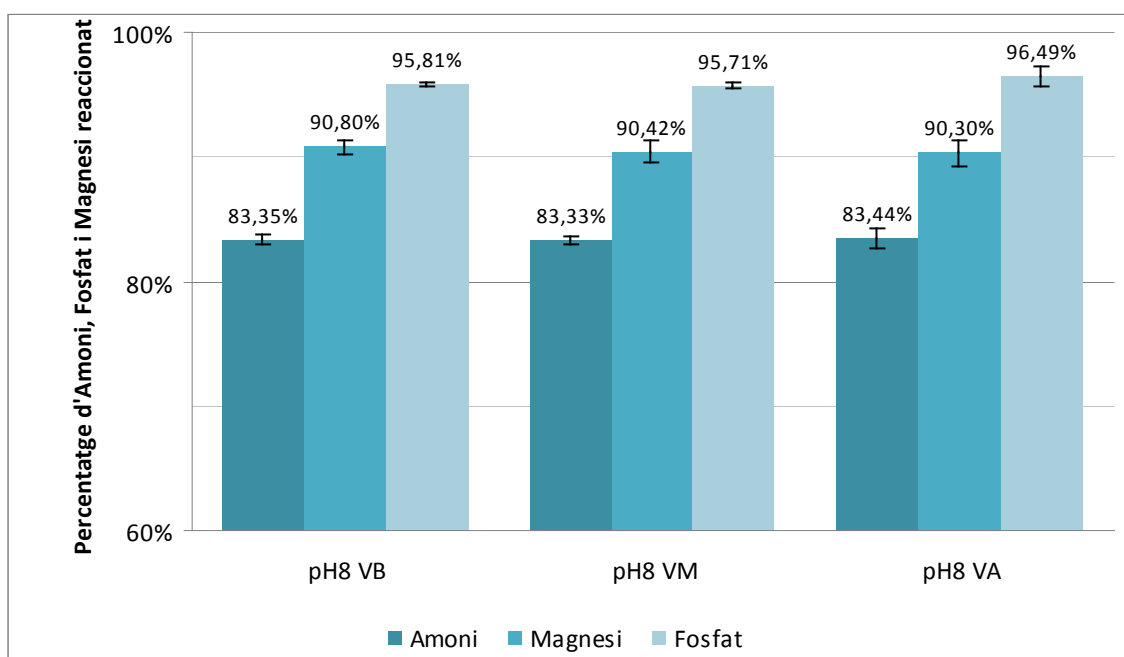


Figura 3.1.3 Percentatges d'amoni, fosfat i magnesi reaccionats a pH 8 a diferents velocitats d'agitació (VA: Velocitat Alta, 900 rpm; VM: Velocitat Mitja: 600 rpm; VB: Velocitat Baixa: 300 rpm).

3.1.1.4 Influència de l'alcalinitat.

Finalment es va estudiar la influència de l'alcalinitat en la precipitació d'estruvita. Es va treballar amb tres alcalinitats diferents a pH 8: una alcalinitat similar a la del purí (10'25 g de CaCO_3/L); una alcalinitat inferior a la del purí, equivalent a la meitat (5'125 g de CaCO_3/L); i una alcalinitat superior a la del purí, equivalent al doble (20'50 g de CaCO_3/L). L'alcalinitat es va modificar utilitzant Na_2CO_3 i CaCO_3 . D'aquesta manera s'estudiava alhora la interferència dels cations Na^+ i Ca^{2+} sobre la precipitació d'estruvita o la formació d'altres sals amoniacals.

Pel que fa als assaigs realitzats amb Na_2CO_3 , els resultats es mostren a la Figura 3.1.4. En comparació als percentatges de reacció obtinguts a l'assaig a pH 8 sense carbonats, l'assaig amb carbonat de sodi (Na_2CO_3) mostra uns resultats molt similars pel que fa a continguts de carbonat de sodi equivalent a l'alcalinitat real del purí (CAR Na) o a una alcalinitat equivalent a la meitat (CAR Na/2). En canvi, una alcalinitat equivalent al doble de la continguda al purí (CAR Na \times 2) sí que produiria una disminució del rendiment de la reacció, excepte pel magnesi. L'anàlisi estadístic mitjançant Anova i test de Tukey indiquen que respecte l'assaig sense carbonats, el rendiment és significativament diferent pel fosfat amb la meitat i el doble d'alcalinitat que el purí; per l'amoni, és significativament diferent amb el doble d'alcalinitat; i pel magnesi no s'observa diferència significativa amb cap nivell d'alcalinitat. Tal i com es descriurà al següent apartat, segons el programa Visual Minteq, el compost majoritari que precipita amb l'estruvita és la magnesita (MgCO_3).

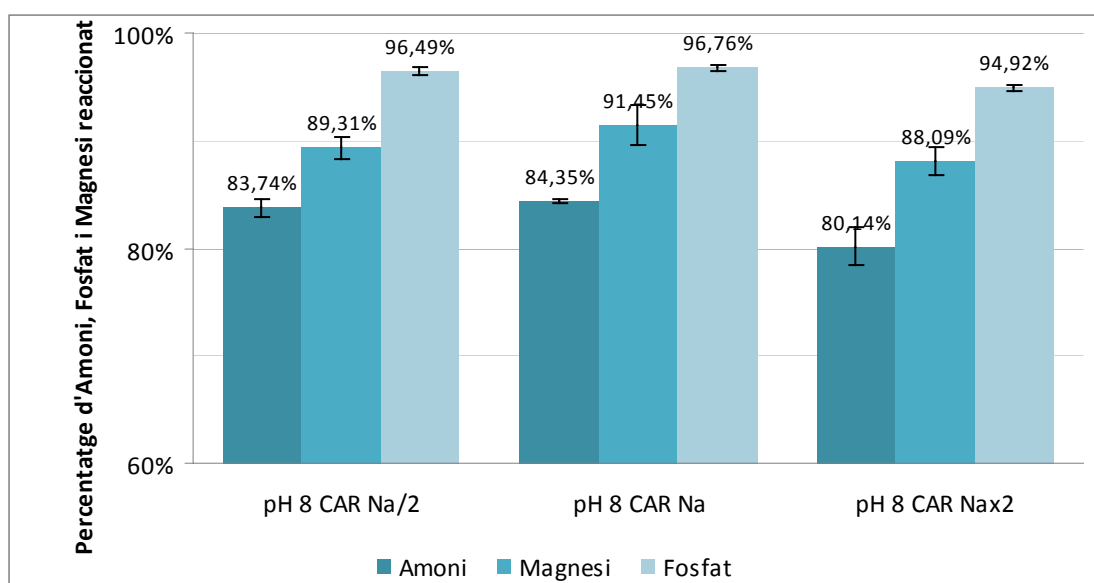


Figura 3.1.4 Percentatges d'amoni, fosfat i magnesi reaccionats amb diferents alcalinitats per Na_2CO_3 .

Respecte els assaigs realitzats amb CaCO_3 , cal indicar que les concentracions de carbonat necessàries per realitzar l'assaig eren superiors a les que es podien solubilitzar al volum de solució sintètica utilitzada, pel que no es produïa la completa dissolució. Els resultats obtinguts es mostren a la Figura 3.1.5.

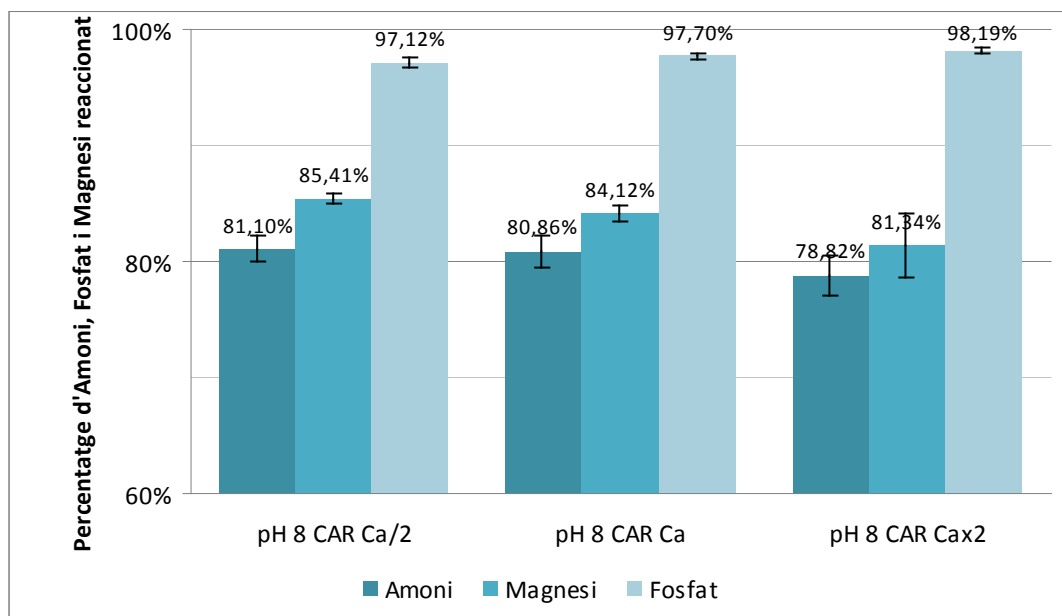


Figura 3.1.5 Percentatges d'amoni, fosfat i magnesi reaccionats amb diferents alcalinitats per CaCO_3 .

En comparació als percentatges de reacció obtinguts a l'assaig a pH 8 sense carbonats, l'assaig amb carbonat de calci (CaCO_3) mostra un descens dels percentatges d'eliminació d'amoni i magnesi a mida que s'incrementa l'alcalinitat, mentre que el fosfat no sembla veure's afectat. L'anàlisi estadístic amb l'Anova i el test de Tukey confirma que els valors de rendiment d'eliminació de foscats no són significativament diferents a l'assaig sense carbonats. El rendiment d'eliminació d'amoni només és significativament diferent en el cas de tenir el doble d'alcalinitat que el purí. I el rendiment d'eliminació del magnesi és significativament diferent tant per una alcalinitat igual a la del purí com del doble. Aquest efecte pot ser produït per la presència de l'ió Ca^{2+} , que pot formar compostos amb el fosfat que reduiran el rendiment de formació d'estruvita. En aquest cas, segons el programa Visual Minteq, els compostos que precipiten amb l'estruvita són dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) i calcita (CaCO_3). Aquest efecte del calci sobre la formació d'estruvita ja va ser observat per Moerman *et al.* (2009) quan treballava amb l'efluent anaeròbic d'indústries de processat de patates, i per Pastor *et al.* (2008), treballant amb solució sintètica, que obtenien un menor percentatge de fosfat precipitat com a estruvita quan s'incrementava la concentració de calci que entrava al reactor.

3.1.1.5 Característiques estruvita obtinguda

3.1.1.5.1 Composició química

En els diferents assaigs realitzats en discontinu amb solució sintètica, un cop finalitzada la reacció i aturada l'agitació, s'ha recuperat la sal formada, decantant el sobrenedant i assecant l'estruvita a la incubadora a 36°C. A la Figura 3.1.6 es pot observar un exemple de l'aspecte de l'estruvita obtinguda en un dels assaigs realitzats.



Figura 3.1.6 Exemple de l'aspecte de l'estruvita obtinguda en un dels assaigs realitzats en discontinu amb solució sintètica

Aquesta sal ha estat analitzada per determinar si la seva composició s'ajusta a la de l'estruvita, amb relacions equimolars entre el magnesi, l'amoni i el fosfat. Amb aquesta finalitat, s'ha procedit a la seva redissolució tal i com es descriu a l'apartat de Material i Mètodes i a la determinació de cations (Figura 3.1.7) i anions (Figura 3.1.8).

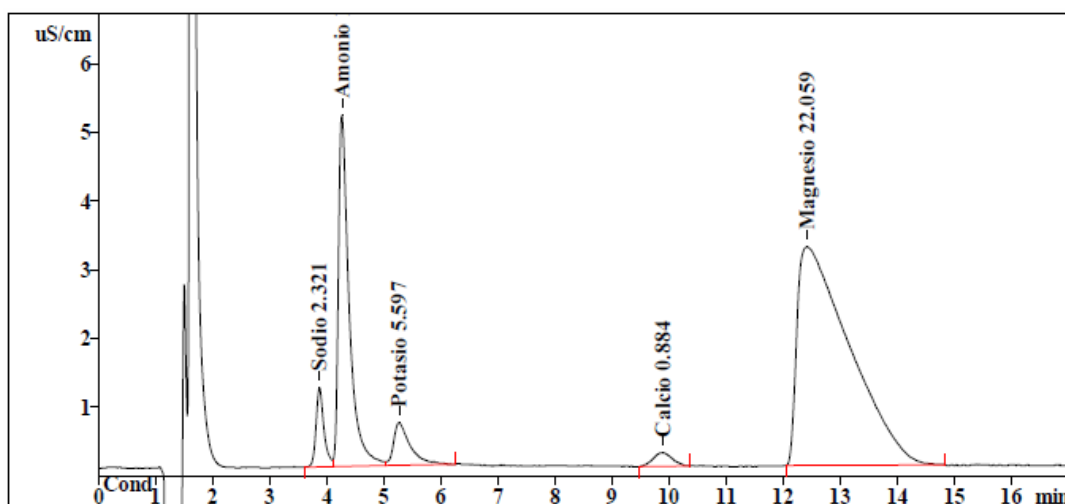


Figura 3.1.7 Exemple del cromatograma obtingut en la determinació de cations d'una de les mostres d'estruvita obtinguda.

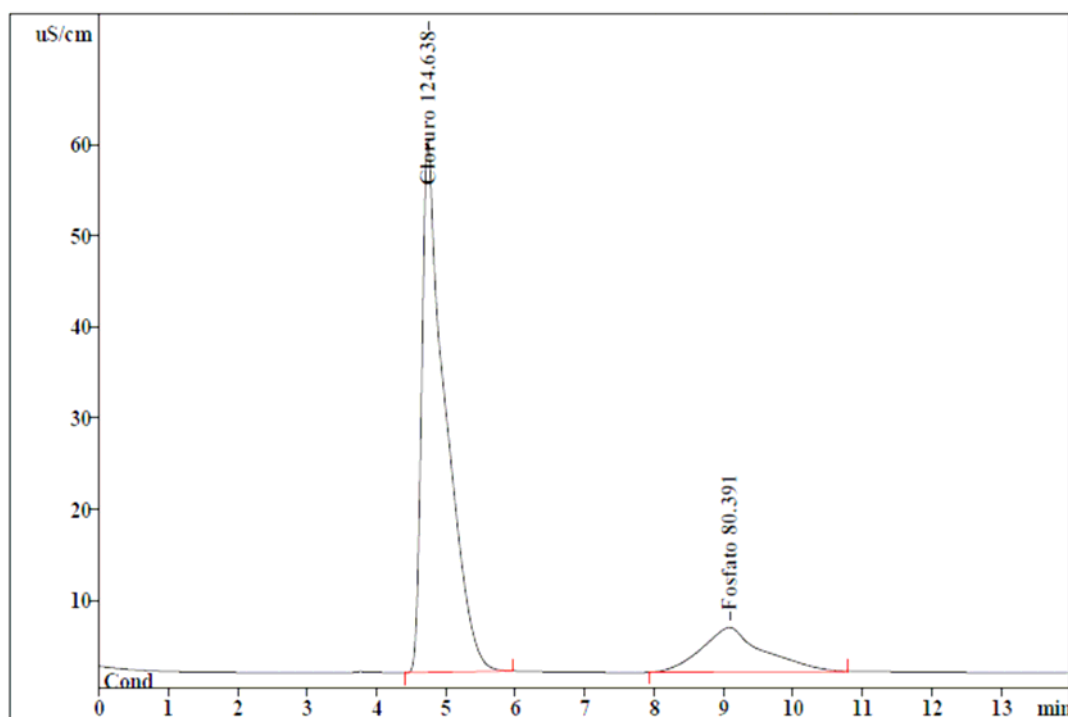


Figura 3.1.8 Exemple del cromatograma obtingut en la determinació d'anions d'una de les mostres d'estruvita obtinguda.

D'acord amb la Figura 3.1.9 la composició de la sal obtinguda s'apropa a la relació Mg:P:N equivalent a 1:1:1, mostrant en tots els casos un major contingut en P i Mg de l'esperat, pel que és possible que s'hagin format altres sals junt amb l'estruvita. Aquest efecte també va ser observat per Nelson *et al.* (2003) treballant amb purí porcí ja que, en determinar la relació molar en funció de les reduccions d'ions al final de la reacció, obtenia una disminució del fòsfor superior a la del magnesi i el nitrogen, probablement per la formació de compostos amb el calci.

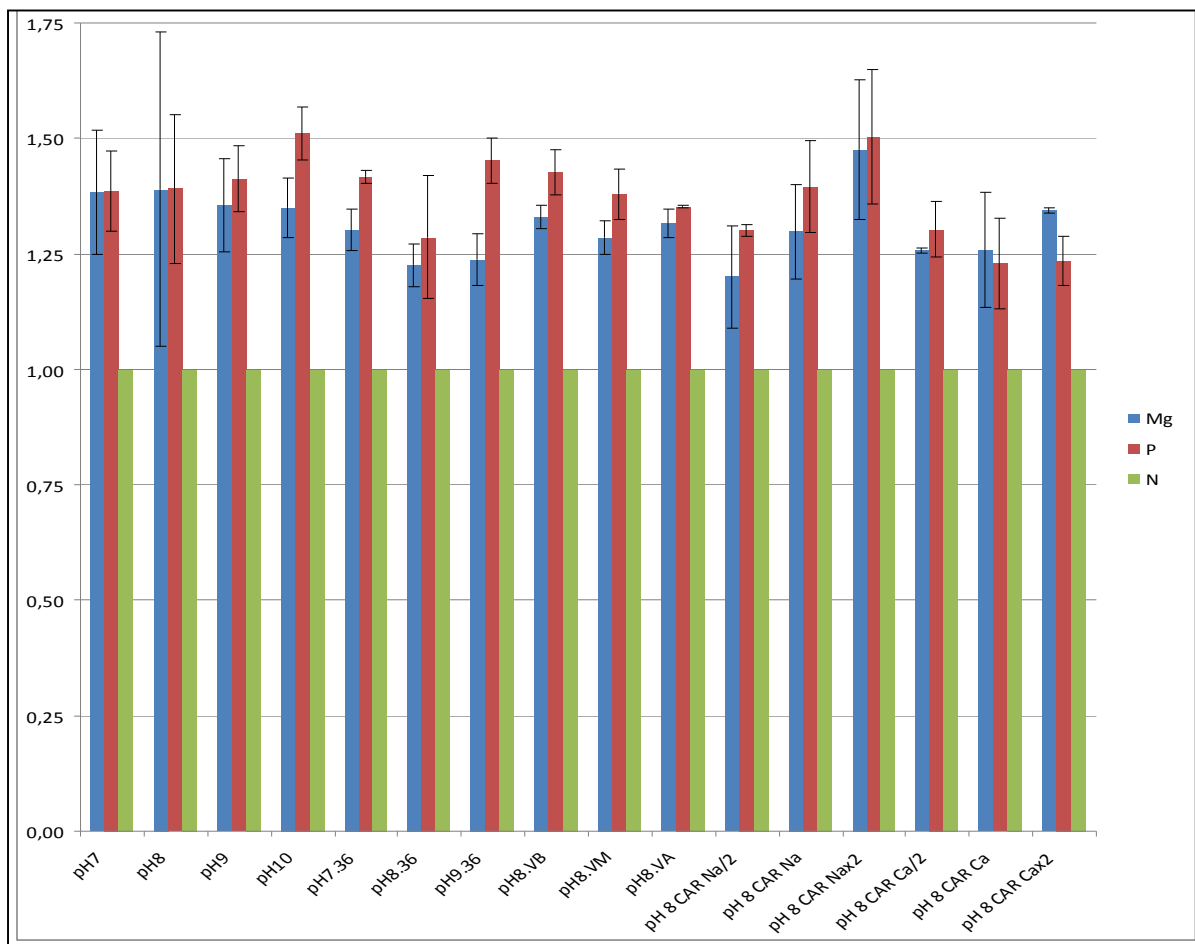


Figura 3.1.9 Relacions molars del sòlid obtingut dels diferents assaigs en discontinu amb solució sintètica.

D'acord amb aquests resultats, el contingut en fosfat del precipitat obtingut sembla incrementar-se amb l'augment del pH, mentre que el magnesi es veu menys afectat. En incrementar la temperatura de reacció a 36°C, la proporció de magnesi es redueix, apropant-se més a la relació equimolar, mentre que pel fosfat no s'observa una tendència clara. Pel que fa a les diferents velocitats d'agitació assajades, no s'observa diferències pel contingut de magnesi, tot i que el fosfat sembla disminuir la seva proporció al incrementar-la. Els assaigs amb carbonat de sodi (Na_2CO_3) han obtingut una sal amb proporcions majors de magnesi i fosfat a mida que s'incrementava l'alcalinitat, mentre que amb el carbonat de calci (CaCO_3) sembla incrementar-se el magnesi i disminuir el fosfat.

D'acord amb els càlculs realitzats amb el programa Visual Minteq, a pH 7 només el 48% de l'amoni hauria precipitat en forma d'estruvita, i s'obtindria a més newberyita ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), amb la que precipitaria el 40% del magnesi i el fosfat. A pH 8, el 91% de l'amoni es trobaria precipitat en forma d'estruvita, no identificant-se cap altre compost precipitat segons el programa. Finalment, a

pH 9 i pH 10, Visual Minteq prediu la precipitació del 94% i del 91% de l'amoni en forma d'estruvita, respectivament, a més de menys d'un 5% de fosfat i magnesi en forma de bobierita ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$). Aquest compost, però, té una taxa de precipitació de l'ordre de dies, pel que no s'esperaria trobar als assaigs realitzats. Aquests valors s'obtenen tant per 25 com per 36°C. Per tant, Visual Minteq corrobora el fet que a pH 7 el rendiment de la reacció de precipitació d'estruvita és menor, i a més es formen sals de magnesi i fosfat que provoquen la desviació de la relació molar de l'estruvita entre el magnesi, el fosfat i l'amoni de 1:1:1. La formació de newberyita ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) sembla probable donat que l'excés de magnesi i fosfat a la sal manté una proporció 1:1.

Segons el programa, pels assaigs realitzats amb carbonat de sodi (Na_2CO_3), amb una alcalinitat igual a la del purí es forma estruvita (el 63% de l'amoni precipita) i magnesita (MgCO_3). Amb el doble d'alcalinitat, les espècies precipitades són les mateixes, però només precipita en forma d'estruvita el 40% de l'amoni. I finalment, amb la meitat d'alcalinitat, el 77% de l'amoni precipita en forma d'estruvita, també amb la formació de magnesita. Aquest efecte es pot comprovar a la composició de la sal obtinguda als assaigs, on en augmentar l'alcalinitat augmenta paral·lelament el contingut de magnesi, tot i que pel cas del fosfat no indica l'aparició de cap compost.

En el cas dels assaigs realitzats amb carbonat de calci (CaCO_3), la sal també mostrava importants quantitats de l'ió calci, amb una proporció de 1'80, 3'25 i 6'5 respecte al nitrogen en les diferents alcalinitats assajades, en ordre creixent. El programa Visual Minteq identifica la formació de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) i calcita (CaCO_3), però no pas d'estruvita, quan l'alcalinitat és igual a la del purí o del doble. En canvi, amb la meitat d'alcalinitat amb carbonat de calci, el 12% de l'amoni precipita en forma d'estruvita, junt amb la formació d'hidroxiapatita i magnesita.

Per tant, el carbonat de calci afectaria especialment la formació d'estruvita, mentre que el carbonat de sodi en alcalinitats semblants o inferiors a la del purí tindria un efecte menor.

3.1.1.5.2 Rendiment d'obtenció d'estruvita

Fent la consideració de que tot el contingut d'amoni de la sal es troba formant part de l'estruvita, podem calcular la quantitat pura obtinguda a cada pH (Figura 3.1.10). La massa restant de sal estarà formada principalment per fosfats de magnesi, com s'ha indicat a l'apartat anterior. S'observa una tendència a incrementar la quantitat total de sal obtinguda a mida que s'augmenta el pH de reacció, augmentant també lleugerament la quantitat d'estruvita pura obtinguda.

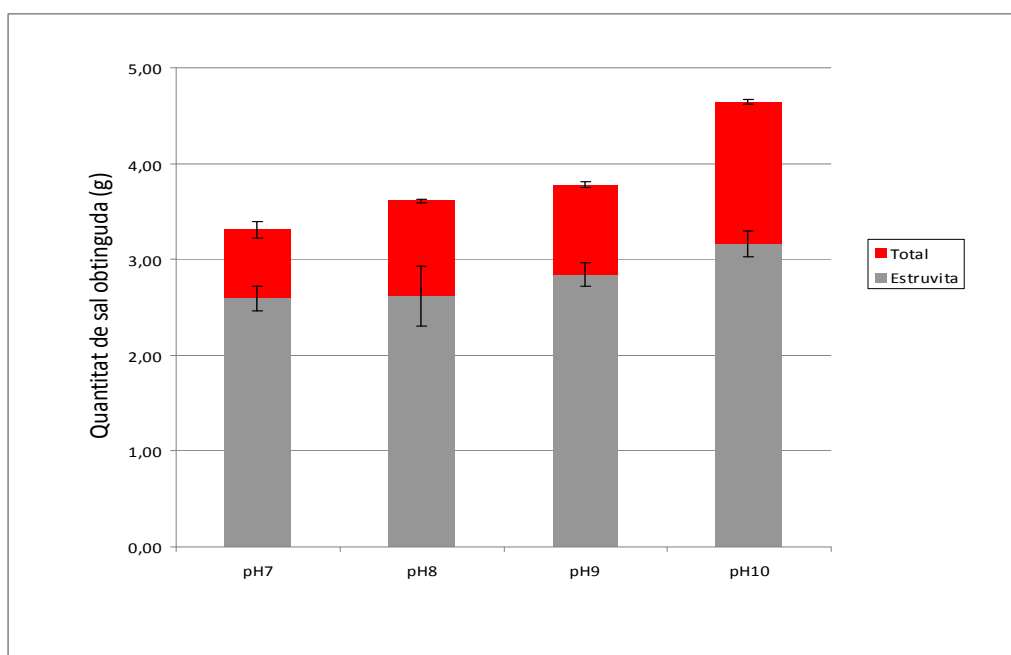


Figura 3.1.10 Relacions molars del sòlid obtingut dels diferents assaigs en discontinu amb solució sintètica.

Per tant, s'observa d'una banda que han precipitat altres sals en major proporció al que predeia el programa Visual Minteq; i d'una altra banda, podem dir que el pH òptim de reacció és igualment proper a 9, donat que a pH 10 s'obté una quantitat lleugerament superior d'estruvita, però en canvi el contingut d'altres sals es veu molt incrementat.

3.1.1.5.3 Observació dels cristalls formats

Pel que fa a la visualització dels cristalls pel microscopi, la Figura 3.1.11 mostra que els cristalls formats a pH 7 tenen un aspecte més amorf, mentre que la Figura 3.1.12 mostra que els cristalls formats a pH 10 presenten una forma cristal·lina, amb un creixement longitudinal.

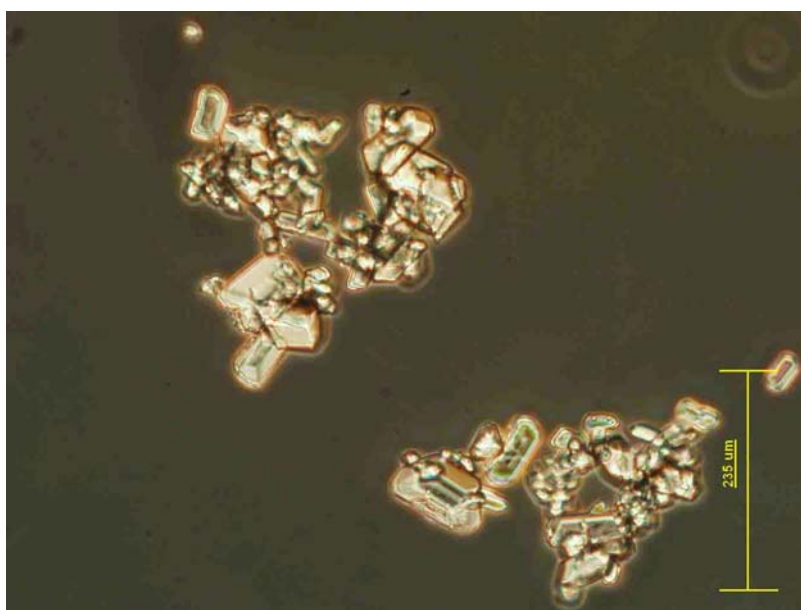


Figura 3.1.11 Visualització al microscopi de la sal obtinguda a l'assaig discontinu amb solució sintètica a pH 7.

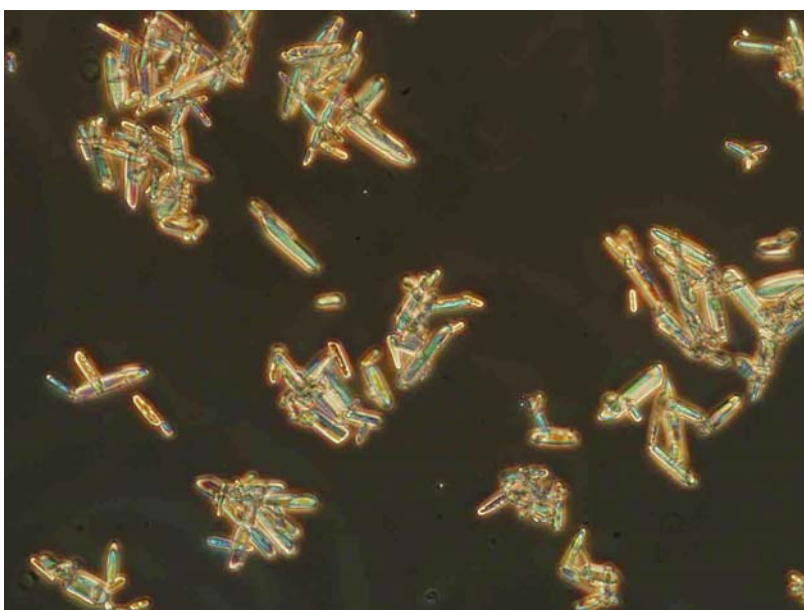


Figura 3.1.12 Visualització al microscopi de la sal obtinguda a l'assaig discontinu amb solució sintètica a pH 10.

L'assaig realitzat amb addició de carbonat de calci mostra una sal formada amb aglomerats, interferida per la presència de l'ió calci (Figura 3.1.13), mentre que la sal obtinguda a l'assaig amb carbonat de sodi presenta un aspecte més semblant a l'assaig realitzat sense carbonats (Figura 3.1.14). Le Corre *et al.* (2005) ja van observar treballant amb solucions sintètiques que concentracions creixents de calci reduïen la mida dels cristalls i conduïen a la formació d'una substància amorfa.

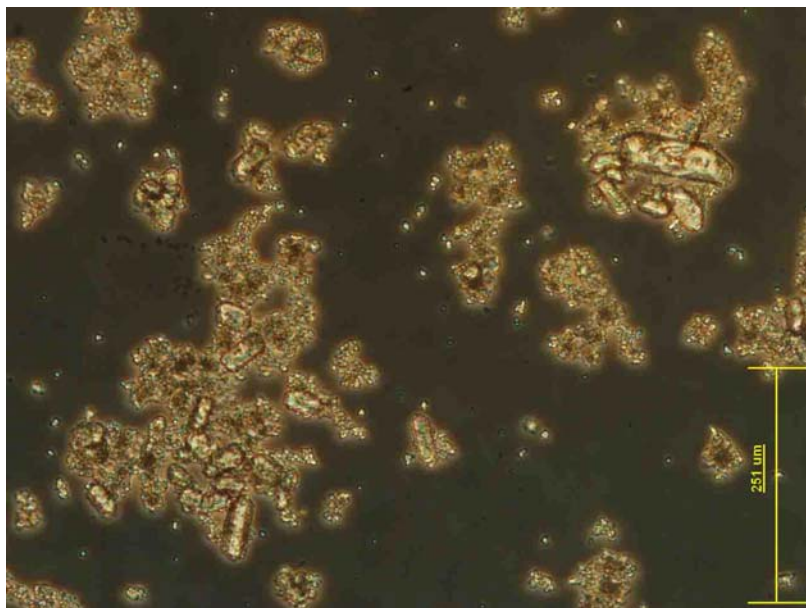


Figura 3.1.13 Visualització al microscopi de la sal obtinguda a l'assaig discontinu amb solució sintètica amb CaCO_3 .

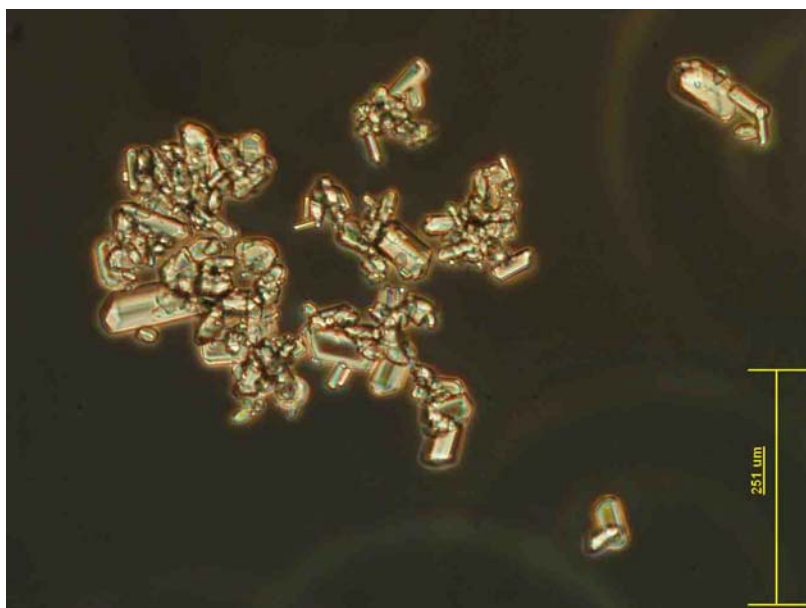


Figura 3.1.14 Visualització al microscopi de la sal obtinguda a l'assaig discontinu amb solució sintètica amb Na_2CO_3 .

3.1.1.6 Conclusions assaigs discontinus amb solució sintètica

Els assaigs en discontinu amb solució sintètica mostren que el pH òptim per la reacció és un valor proper a 9. Un increment de temperatura fins els 36°C no afecta els rendiments de reacció a pH 8 o pH 9, ni diferències en la velocitat d'agitació en els rangs estudiats (300 a 900 rpm). La presència de carbonats de calci dificulta la formació d'estruvita, ja que el calci forma altres sals amb els fosfats tals com la hidroxiapatita, la dolomita o la calcita, mentre que alcalinitats iguals o inferiors a la de la FLD amb carbonat de sodi no afecten els rendiments de precipitació d'estruvita. En tots els assajos s'ha obtingut una sal amb una proporció de magnesi i fosfat lleugerament superior a la d'amoni, pel que és probable que a part d'estruvita hagin precipitat altres sals, com la newberyita. Finalment, indicar que el pH també sembla tenir un efecte positiu en el creixement longitudinal dels cristalls d'estruvita.

3.1.2 Assaigs en discontinu amb fracció líquida digerida de purí vaquí

A continuació es descriuen els resultats obtinguts en els assaigs amb la fracció líquida de purí digerit. En aquest cas s'ha estudiat la influència del pH d'operació i la presència de sòlids suspesos en funció del mètode de separació aplicat al purí digerit. Finalment s'ha realitzat un assaig sense afegir fosfats.

3.1.2.1 Caracterització de la fracció líquida de purí

Durant els transcurso del projecte s'ha caracteritzat de manera periòdica la fracció líquida digerida obtinguda en la instal·lació. A la Taula 3.1.1. es recullen els resultats de 17 mostres preses a les instal·lacions de SAT Sant Mer.

Taula 3.1.1 Composició bàsica de la fracció líquida digerida del purí vaquí procedent de SAT St. Mer analitzats pel Giro (17 mostres).

	Unitats	Mínim	Màxim	Promig
pH	[-]	7,63	8,09	7,83
CE	mS	11,74	19,24	16,09
Sòlids Totals	[%]	3,63	5,60	4,50
Sòlids Volàtils	[%]	2,48	3,70	2,99
Sòlids Volàtils	[%]	61,70	70,00	66,60
Nitrogen Kjeldhal	[mg-N/kg]	3.108	4.161	3.771
NO ₃ ⁻	[ppm]	nd	9,78	4,64
P _{tot}	[µg/g]	606	1.805	1.101

nd: no detectat

La composició de la FLD centrifugada pel que fa als nivells dels ions constituents de l'estrúvita es mostra a la Taula 3.1.2. D'acord amb el seu elevat contingut en amoni serà necessari l'addició de magnesi i fosfat fins assolir una relació Mg:P:N equimolar.

Taula 3.1.2 Concentracions de Mg, P i N inicials de la FLD centrifugada de purí vaquí i concentracions de reacció un cop afegits els reactius de P i Mg a la FLD.

Element	Concentracions FLD		Concentracions de reacció	
	mg/L	M	mg/L	M
Mg ²⁺	65	0'003	3.936	0'164
P-PO ₄ ³⁻	0'005	1'7·10 ⁻⁷	5.084	0'164
N-NH ₄ ⁺	2.300	0'164	2.300	0'164

Tal com es pot observar el pH és lleugerament alcalí (7,8), amb un contingut de sòlids bastant elevat (4,5%). Pel que fa al nitrogen amoniacal, representa el 61% del NTK i el fòsfor en forma de fosfat present a la FLD centrifugada és 6 ordres de magnitud inferior al fòsfor total de la FLD fresca.

Pel que fa al contingut en metalls, la Taula 3.1.3 mostra que les concentracions més elevades a la FLD fresca corresponen al crom i al zinc, i amb el centrifugat es concentren el crom i el níquel, mentre que el coure i el zinc es dilueixen.

Taula 3.1.3 Concentracions de metalls de la FLD fresca i centrifugada de purí vaquí

	Unitats	FLD fresca	FLD centrifugada
Cd	mg/kg	<0,01	<0,01
Cr	mg/kg	5,46	9,05
Cu	mg/kg	4,97	1,90
Ni	mg/kg	2,98	4,29
Pb	mg/kg	<0,03	<0,03
Zn	mg/kg	22,35	5,71

3.1.2.2 Influència del pH.

S'han realitzat assaigs amb la FLD centrifugada a pH 7, 8, 9 i 10, on s'ha pogut observar la producció de la sal (Figura 3.1.15), sempre que s'addicionés fosfat com a reactiu en forma de KH_2PO_4 .



Figura 3.1.15 Estruvita seca obtinguda a partir de FLD de purí centrifugada

El consum d'àlcali (NaOH) necessari per mantenir el pH de la reacció es va controlar, i es mostra a la Figura 3.1.16. Tal i com es va observar als assaigs amb solució sintètica, el consum de sosa augmenta a mida que es desitja realitzar la reacció a un pH més elevat, essent necessari pràcticament el doble de volum per portar a terme la reacció a pH 10 respecte al consum a pH 7. L'anàlisi estadístic amb l'Anova i el test de Tukey indiquen que tots els valors són significativament diferents entre ells.

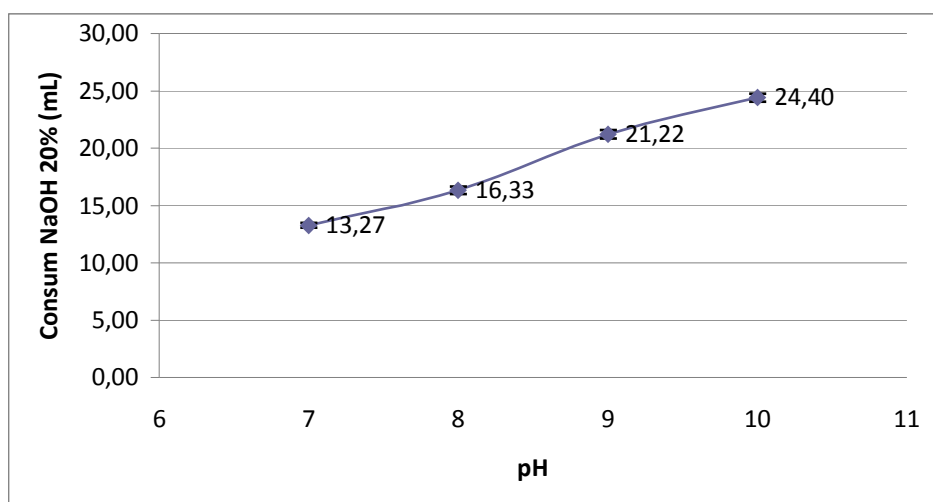


Figura 3.1.16 Consum de NaOH durant l'assaig en discontinu amb FLD centrifugada als diferents pH de reacció

La Figura 3.1.17 mostra els rendiments obtinguts a la reacció per cadascun dels pH assajats amb la FLD centrifugada, incloent un assaig realitzat sense addició de fosfats.

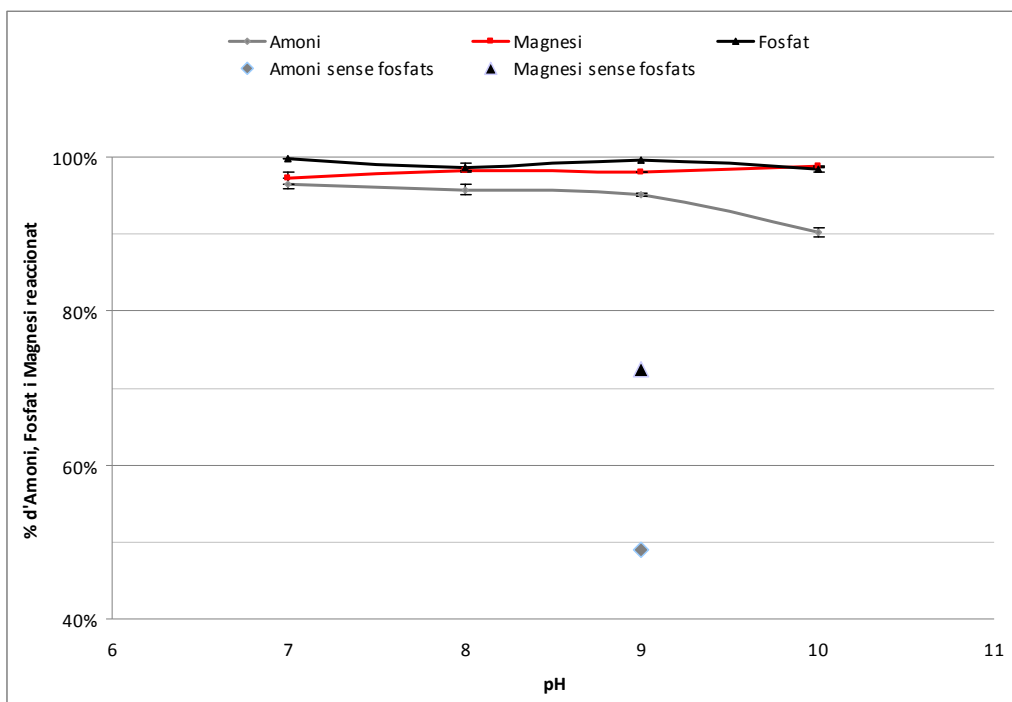


Figura 3.1.17 Rendiment de la reacció, considerant el percentatge d'eliminació d'Amoni, Magnesí i Fosfat, dels assaigs amb addició de fosfat i de l'assaig sense addició de fosfats.

Observant el rendiment de la reacció per la quantitat d'amoni, magnesi i fosfat eliminats del sobrenedant, no s'observen diferències significatives als diferents pH assajats amb la FLD centrifugada, excepte l'amoni, que mostra un menor rendiment a pH 10. L'anàlisi estadístic amb l'Anova i el test de Tukey també mostren que no hi ha una tendència clara, donat que les diferències entre els valors només són significatives pel magnesi entre el pH 7 i el pH 10; per l'amoni, entre el pH 10 i els altres tres pH; i pel fosfat, les diferències són significatives entre pH 7 i els pH 8 i 10, i entre el pH 9 i els pH 8 i 10. En canvi, si es presenta la quantitat de sal obtinguda en relació a la màxima possible (Figura 3.1.18), s'observa un increment del rendiment de la reacció a mida que s'augmenta el pH. S'indica també a cada pH la composició de la sal obtinguda, amb la relació molar entre el nitrogen, el fòsfor i el magnesi. D'aquesta manera, es comprova que en incrementar el pH a partir de 7, la quantitat de sal obtinguda és major, amb relacions molars similars fins a pH 9. En canvi, a pH 10 s'ha obtingut una quantitat de sal més elevada, però amb una proporció de fòsfor i magnesi molt desviada de la unitat, cosa que indica la formació d'altres compostos diferents a l'estruvita. Estadísticament, els pesos obtinguts als diferents pH són tots significativament diferents.

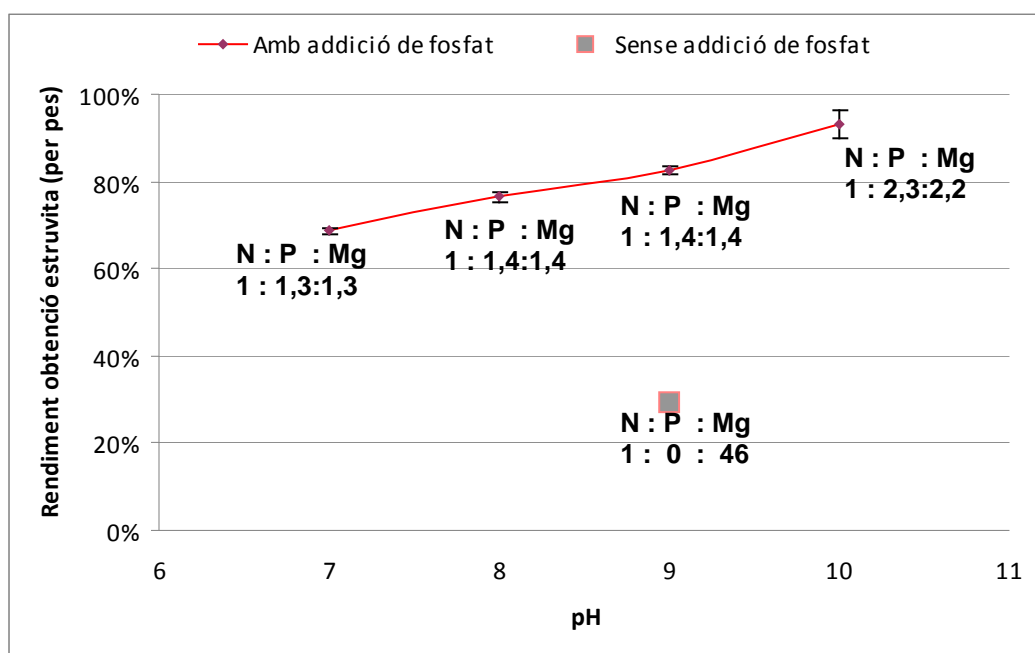


Figura 3.1.18 Rendiment de la reacció, considerant la quantitat d'estruvita obtinguda respecte la possible. La indicació N:P:Mg dona la relació molar entre els elements.

Durant l'assaig s'ha observat visualment aquest efecte ja que, un cop finalitzada la reacció, al fons dels vasos de precipitat quedava un volum superior de sal a mida que s'incrementava el pH (Figura 3.1.19), fet que també va destacar Nelson *et al.* (2003) treballant en assaigs en discontinu amb purí porcí.



Figura 3.1.19 Resultat de l'assaig en discontinu amb FLD centrifugada amb addició de fosfats a pH 7, pH 8, pH 9 i pH 10, respectivament

A partir de l'amoni contingut a les mostres d'estruvita analitzades, s'ha calculat la puresa de les mostres (Figura 3.1.20), obtenint una disminució del valor mig d'aquesta a mida que s'incrementa el pH, des d'una puresa mitja del 75% a pH 7 fins una puresa mitja del 38% a pH 10. És provable, per tant, que en incrementar el pH augmenti la formació d'altres sals diferents a l'estruvita.

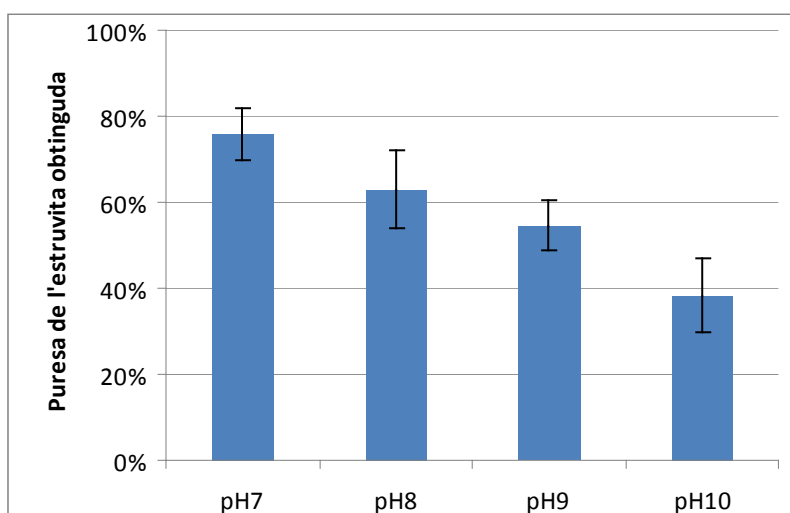


Figura 3.1.20 Puresa de l'estrivita obtinguda amb la FLD centrifugada vaquí als diferents pH assajats.

La Figura 3.1.21 indica la quantitat estimada d'estrivita pura obtinguda a cada pH assajat. Tot i que estadísticament l'Anova indica que les diferències no són significatives, s'observa una tendència a disminuir la quantitat d'estrivita a mida que s'incrementa el pH, a diferència del que s'observava als assaigs amb solució sintètica. Aquest fet coincideix amb la Figura 3.1.17, on a pH 10 s'aconseguia el menor percentatge d'amoni reaccionat. Per tant, en el cas de substrats amb elevat contingut en matèria orgànica, la selecció del pH òptim de reacció pel que fa a la quantitat d'estrivita obtinguda sembla trobar-se al voltant de 7.

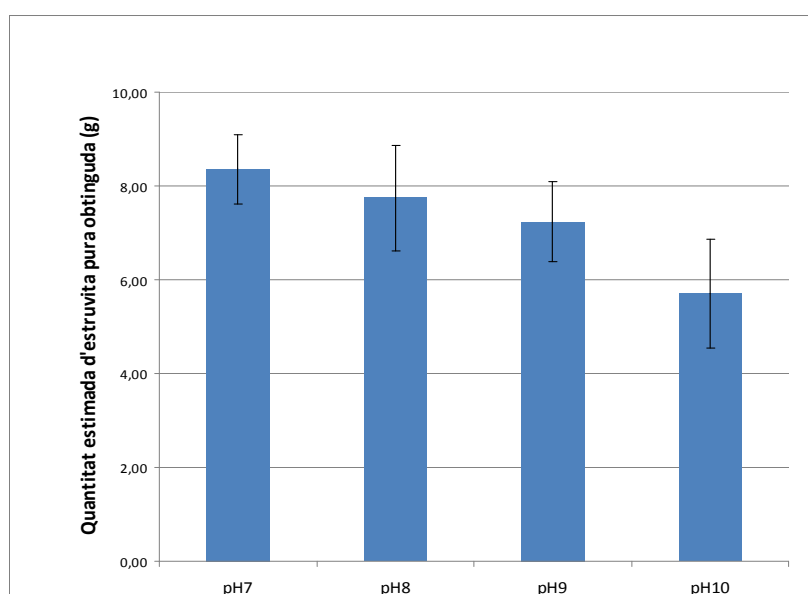


Figura 3.1.21 Quantitat estimada d'estrivita pura obtinguda amb la FLD centrifugada vaquí als diferents pH assajats.

Pel que fa al contingut en matèria orgànica de l'estruvita obtinguda, es va determinar com a referència el percentatge de carboni total de les mostres, que es pot observar a la Figura 3.1.22. En general, el contingut en carboni de la mostra augmenta a mida que el pH de la reacció s'incrementa, excepte en el cas del pH 8 que és el que ha presentat un percentatge inferior. El contingut en carboni oscil·la entre un 2'5% (pH 8) i un 5% (pH 10).

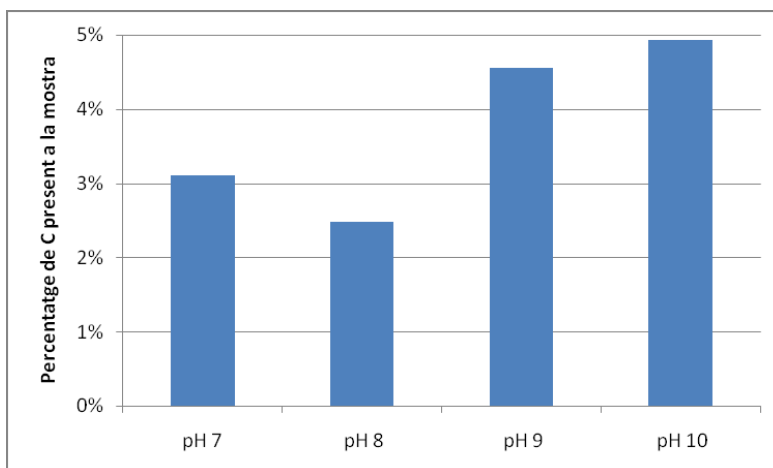


Figura 3.1.22 Contingut de carboni elemental de les mostres d'estruvita obtingudes a cada pH, amb la FLD de purí vaquí centrifugada a 8.000 rpm.

Respecte el contingut de nitrogen elemental, (Figura 3.1.23) s'observa una disminució a mida que s'incrementa el pH. En una estruvita pura, el contingut de nitrogen en pes seria del 5'7%, mentre que les mostres obtingudes es troben en un rang entre el 4'5% (pH 7) i el 2'5% (pH 10). Per tant, s'observa un comportament similar al de la puresa calculada a partir de l'amoni de les mostres.

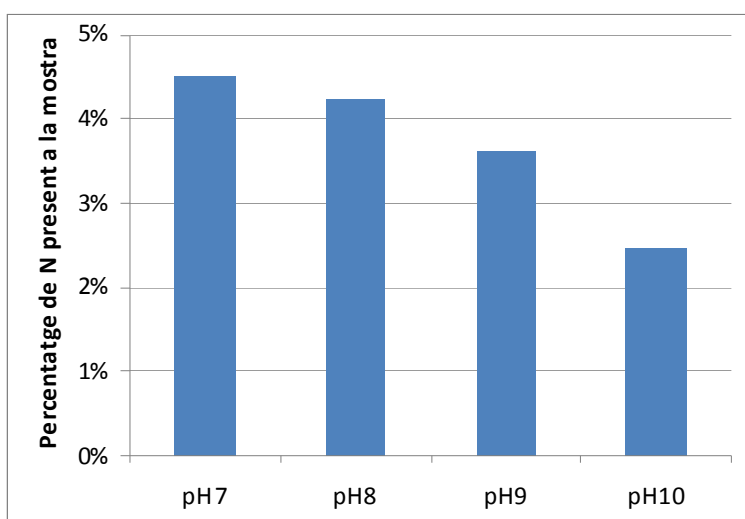


Figura 3.1.23 Contingut de nitrogen elemental de les mostres d'estruvita obtingudes a cada pH, amb la FLD de purí vaquí centrifugada a 8.000 rpm.

Finalment, la Taula 3.1.4 mostra el contingut en metalls de l'estruvita obtinguda a pH 7 i a pH 9. En els dos casos, l'estruvita tindria una concentració de metalls corresponent a la classe A dels límits establerts a l'annex V del Real Decreto 824/2005, sobre productos fertilizantes. L'estruvita obtinguda a pH 9 té una millor qualitat pel que fa al contingut de metalls, ja que presenta una reducció important en el contingut de crom i níquel respecte l'obtinguda a pH 7. Respecte la FLD centrifugada, s'observa una concentració dels metalls a l'estruvita, excepte pel crom i el níquel a pH 9.

Taula 3.1.4 Concentracions de metalls de l'estruvita obtinguda a l'assaig a pH 7 i a pH 9 i límits establerts a l'annex V del Real Decreto 824/2005, sobre productos fertilizantes

	Unitats	Estruvita assaig pH 7	Estruvita assaig pH 9	Límits normatius		
				Classe A	Classe B	Classe C
Cd	mg/kg	<0,01	<0,01	0,7	2	3
Cr	mg/kg	15,89	<0,02	70	250	300
Cu	mg/kg	4,97	7,27	70	300	400
Hg	mg/kg	nd	nd	0,4	1,5	2,5
Ni	mg/kg	7,94	1,82	25	90	100
Pb	mg/kg	<0,03	<0,03	45	150	200
Zn	mg/kg	21,85	28,18	200	500	1.000

nd: no disponible

L'observació dels cristalls formats al microscopi mostra que les mides assolides han estat molt inferiors a les observades en solució sintètica (Figura 3.1.24), pel que podem suposar que hi ha interferències amb la matèria orgànica.

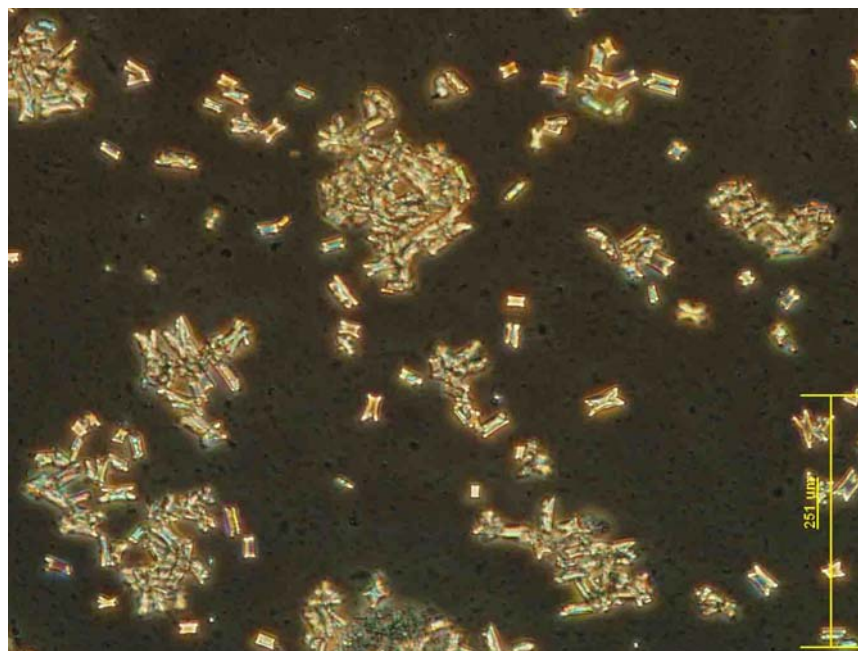


Figura 3.1.24 Estruvita obtinguda a l'assaig en discontinu a pH 9 amb FLD centrifugada a 8.000 rpm.

3.1.2.3 Influència del contingut de Sòlids Totals i Fosfats

3.1.2.3.1 Efecte del tractament de la FLD

La FLD va ser sotmesa a dos tractaments alternatius: centrifugació i filtrat. Aquests tractaments afecten a la composició de la fracció líquida final obtinguda per realitzar els assaigs, tal i com es descriu a continuació.

Pel que fa a la distribució de la mida de les partícules, a la Figura 3.1.25 es pot observar que gairebé un 75% del pes de la fracció líquida digerida de purí es troba constituït per partícules inferiors a 125 µm. Entre la resta de fraccions, destaca un 13% constituït per partícules de mida superior a 500 µm, i un 7% de partícules amb un rang de mida entre 250 i 125 µm.

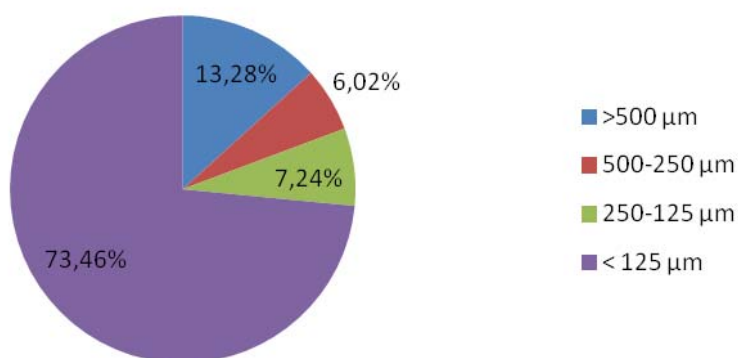


Figura 3.1.25 Distribució per pes de les diferents fraccions de mida de partícula de la fracció líquida digerida de purí vaquí.

Pel que fa al fòsfor total (Figura 3.1.26), la major part es troba distribuït entre partícules de mida superior a les 500 µm i partícules de mida inferior a 125 µm. La fracció de partícules que es troben entre 500 i 125 µm contenen menys del 25% del fòsfor.

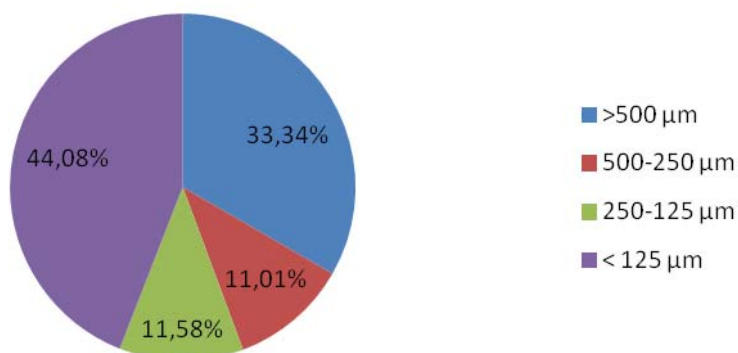


Figura 3.1.26 Distribució del fòsfor total en funció de la mida de partícula de la fracció líquida digerida de purí vaquí.

Respecte al nitrogen, tant el nitrogen Kjeldhal (Figura 3.1.27) com en forma d'amoni (Figura 3.1.28), gairebé un 75% es troben a la fracció líquida de mida de partícula inferior a 125 µm.

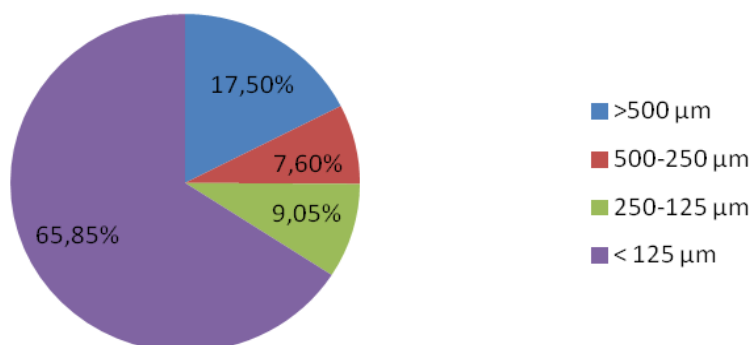


Figura 3.1.27 Distribució del NTK en funció de la mida de partícula de la fracció líquida digerida de purí vaquí.

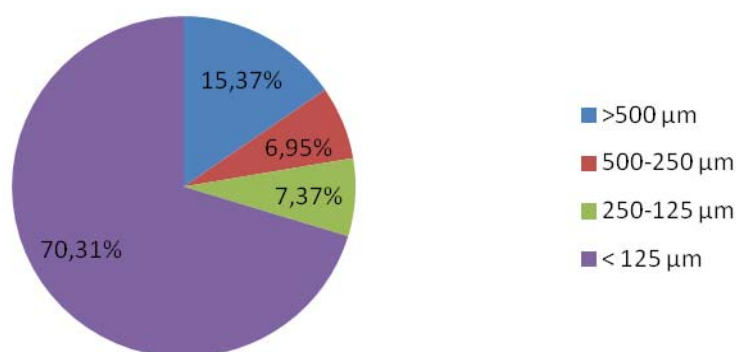


Figura 3.1.28 Distribució del N-NH₄ en funció de la mida de partícula de la fracció líquida digerida de purí vaquí.

I, finalment, aproximadament el 50% dels sòlids totals (Figura 3.1.29) i sòlids volàtils (Figura 3.1.30) es troben localitzats també a la fracció líquida de mida inferior a les 125 µm, mentre que més d'una quarta part es troba a la fracció més grollera del purí.

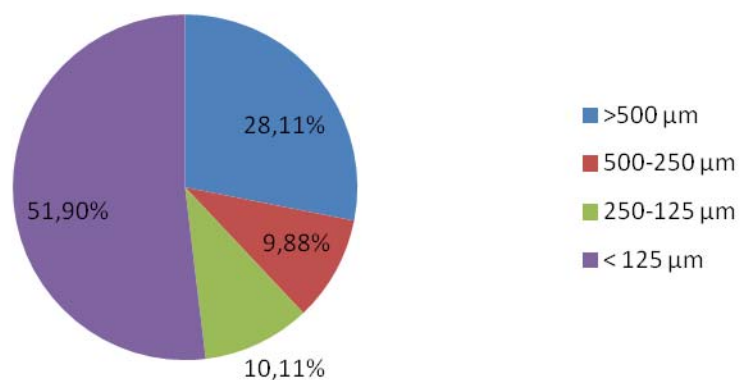


Figura 3.1.29 Distribució dels Sòlids Totals en funció de la mida de partícula de la fracció líquida digerida de purí vaquí.

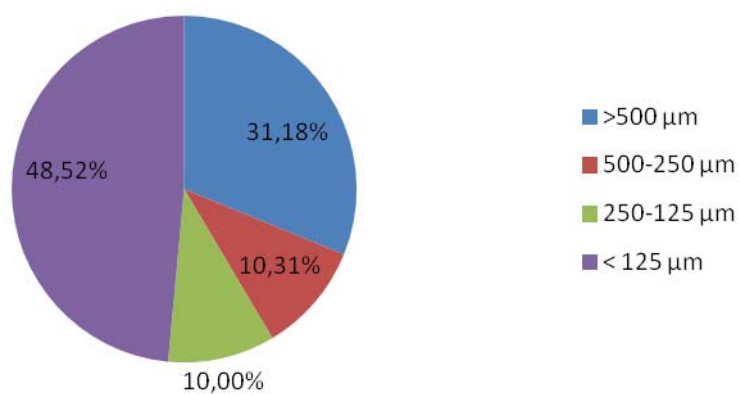


Figura 3.1.30 Distribució dels Sòlids Volàtils en funció de la mida de partícula de la fracció líquida digerida de purí vaquí.

D'altra banda, s'ha comprovat la distribució dels diferents components en el cas de realitzar un tractament de centrifugació sobre la fracció líquida digerida a 3.000 rpm i a 8.000 rpm durant 10 minuts (Figura 3.1.31 a Figura 3.1.36).

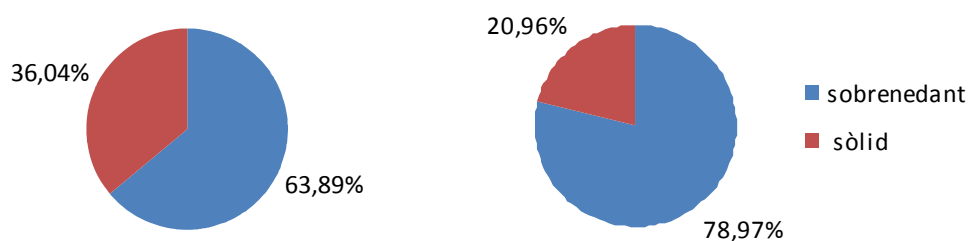


Figura 3.1.31 Distribució per pes de sòlid i sobrenedant obtingut de la centrifugació de la fracció líquida digerida de purí vaquí a 3.000 rpm (esquerra) i 8.000 rpm (dreta).

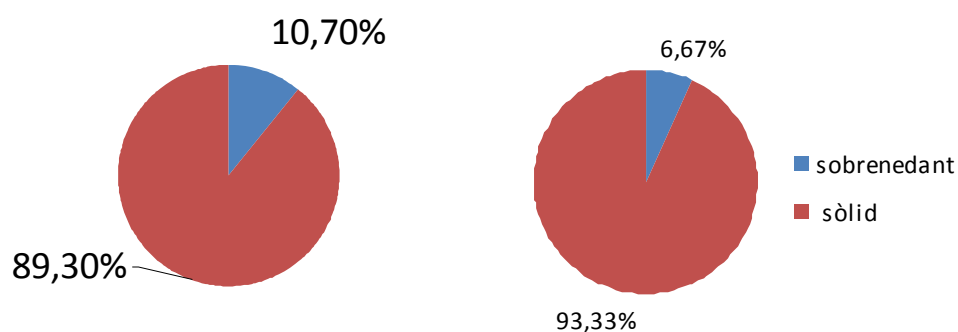


Figura 3.1.32 Distribució del fòsfor total al sòlid i sobrenedant obtingut de la centrifugació de la fracció líquida digerida de purí vaquí a 3.000 rpm (esquerra) i 8.000 rpm (dreta).

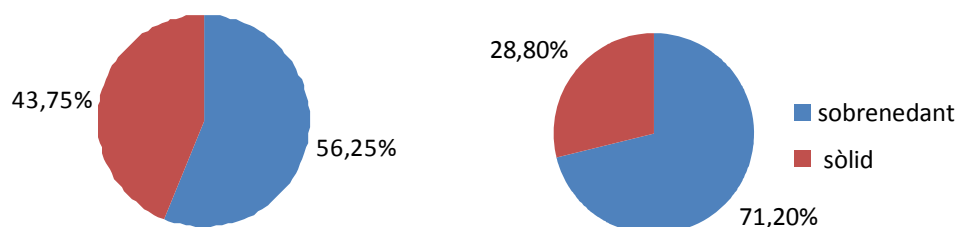


Figura 3.1.33 Distribució del N-NH₄⁺ al sòlid i sobrenedant obtingut de la centrifugació de la fracció líquida digerida de purí vaquí a 3.000 rpm (esquerra) i 8.000 rpm (dreta).

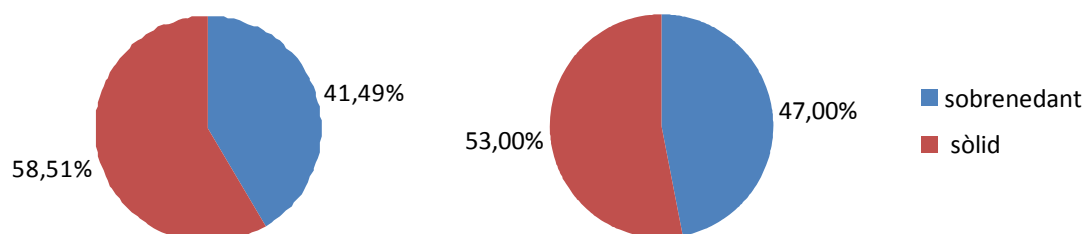


Figura 3.1.34 Distribució del NTK al sòlid i sobrenedant obtingut de la centrifugació de la fracció líquida digerida de purí vaquí a 3.000 rpm (esquerra) i 8.000 rpm (dreta).

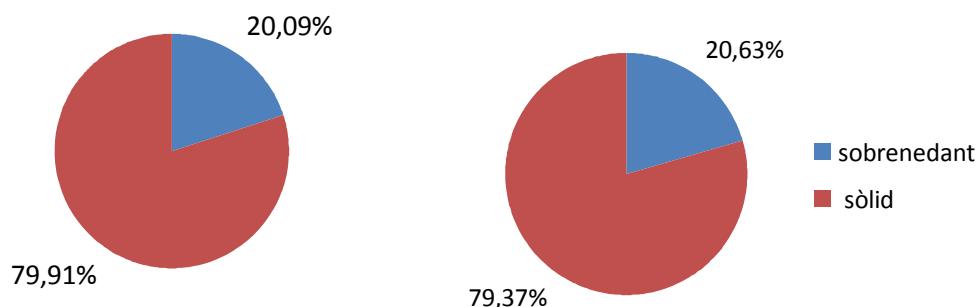


Figura 3.1.35 Distribució dels ST al sòlid i sobrenedant obtingut de la centrifugació de la fracció líquida digerida de purí vaquí a 3.000 rpm (esquerra) i 8.000 rpm (dreta).

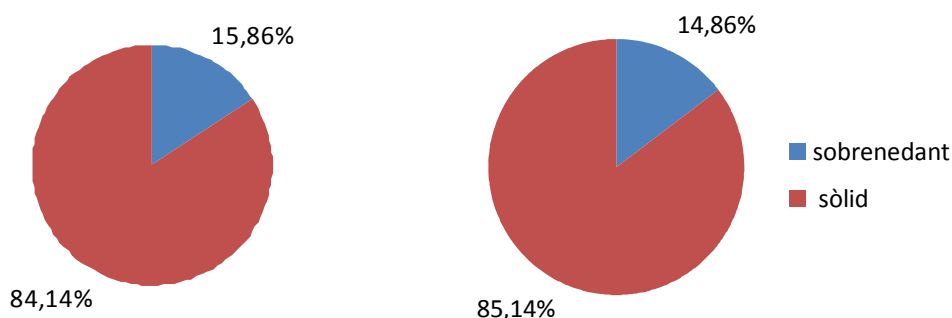


Figura 3.1.36 Distribució dels SV al sòlid i sobrenedant obtingut de la centrifugació de la fracció líquida digerida de purí vaquí a 3.000 rpm (esquerra) i 8.000 rpm (dreta).

En general, realitzar un centrifugat a 3.000 o a 8.000 rpm no afecta significativament la distribució del fòsfor, nitrogen o sòlids, excepte en el cas del nitrogen amoniacal, on el sobrenedant de la centrifugació a 8.000 rpm conté més proporció que no pas el centrifugat a 3.000 rpm.

Com a resum i comparativa entre els diferents tipus de tractament, la Figura 3.1.37 mostra com afecta al contingut de fòsfor, nitrogen, sòlids totals i volàtils els tractaments de tamisat i centrifugació. Destaca el fet que el tractament per centrifugació redueixi el contingut de fòsfor a la fracció líquida resultant en un 90%. GÜNGÖR i KARHIKEYAN (2008) ja van indicar que el procés de digestió anaeròbia de purí vaquí afectava a la proporció de fòsfor soluble, suggerint la mineralització d'aquest durant el procés de tractament i la conversió a formes particulades. Aquesta distribució del fòsfor pot afectar la producció d'estruvita, ja que d'alguna manera queda retintut a la fracció sòlida i no estarà soluble per produir la reacció de cristallització. Aquest fet pot explicar que assaigs realitzats per altres autors hagin mostrat resultats negatius en l'obtenció d'estruvita utilitzant purí vaquí (NYSERDA, 2006).

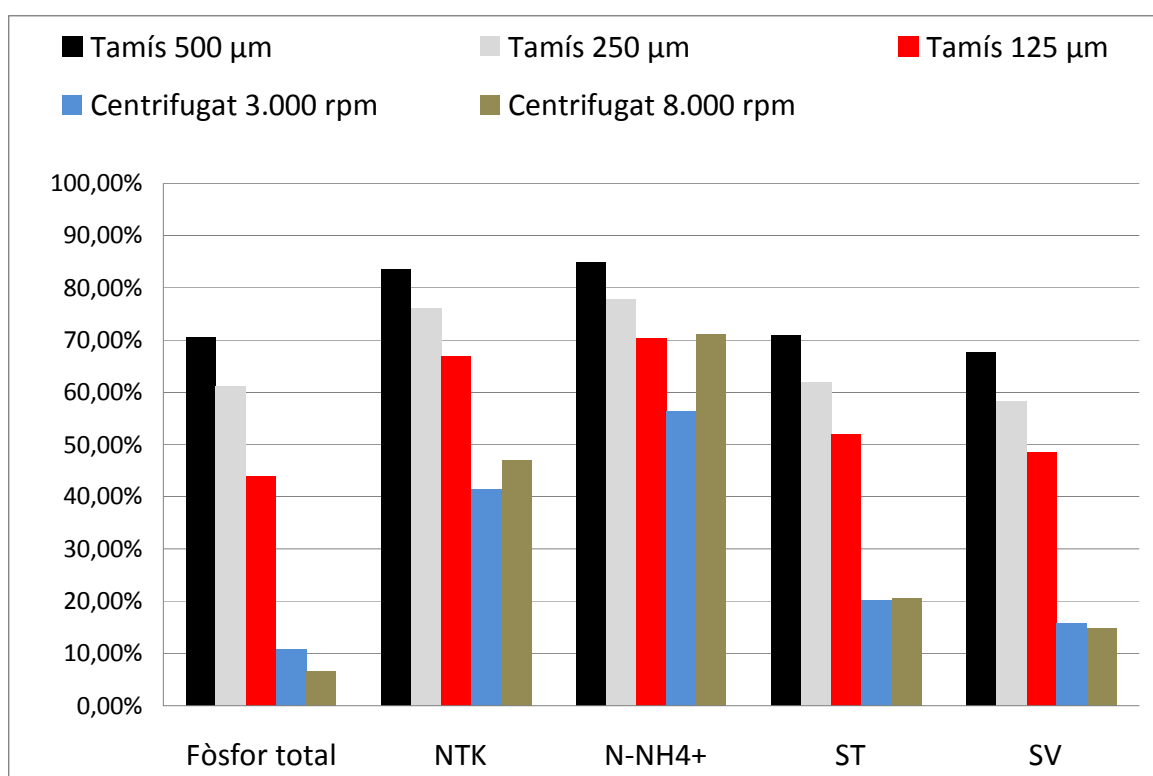


Figura 3.1.37 Contingut de Fòsfor, Nitrogen i Sòlids Totals i Volàtils que es manté a la fracció respecte el contingut inicial de la FLD fresca en funció del tractament realitzat sobre aquesta.

De tot això es pot concloure que la metodologia d'obtenció de la FLD (tamisat, centrifugat) té una gran influència en el contingut dels diferents components, i per tant es pot preveure que influenciarà de manera significativa en el procés posterior d'obtenció d'estruvita.

3.1.2.3.2 Efecte del contingut de sòlids en la formació d'estruvita

D'acord amb els resultats obtinguts als assaigs amb la FLD centrifugada, es van realitzar els assaigs a pH 9 amb els diferents tractaments de tamisat: FLD sense tamisar i FLD tamisada a 500, 250 i 125 µm.

Tal com es pot veure a la Figura 3.1.38 en cap d'aquests assaigs s'ha aconseguit precipitar estruvita. Al finalitzar els diferents assaigs únicament s'ha observat una separació de fases, més evident en reduir la mida del pas del tamís, donat que hi ha menys quantitat de partícules i la seva sedimentació pot ser més compacta.



Figura 3.1.38 Resultat de l'assaig en discontinu amb FLD fresca i tamisada a 500 µm, 250 µm i 125 µm, respectivament.

3.1.2.3.3 Efecte del contingut de fosfats en la formació d'estruvita

Un assaig realitzat a pH 9 amb la FLD centrifugada sense addició de fosfats mostra baixos percentatges d'eliminació d'amoni i magnesi en comparació als obtinguts amb la FLD centrifugada amb addició de fosfats (Figura 3.1.17). D'altra banda, es fa evident que la substància obtinguda a l'assaig realitzat sense addició de fosfats no és estruvita, donat que la determinació d'anions i cations per cromatografia iònica indica que en la seva major part està compost de magnesi i el fòsfor no hi és present (Figura 3.1.39).

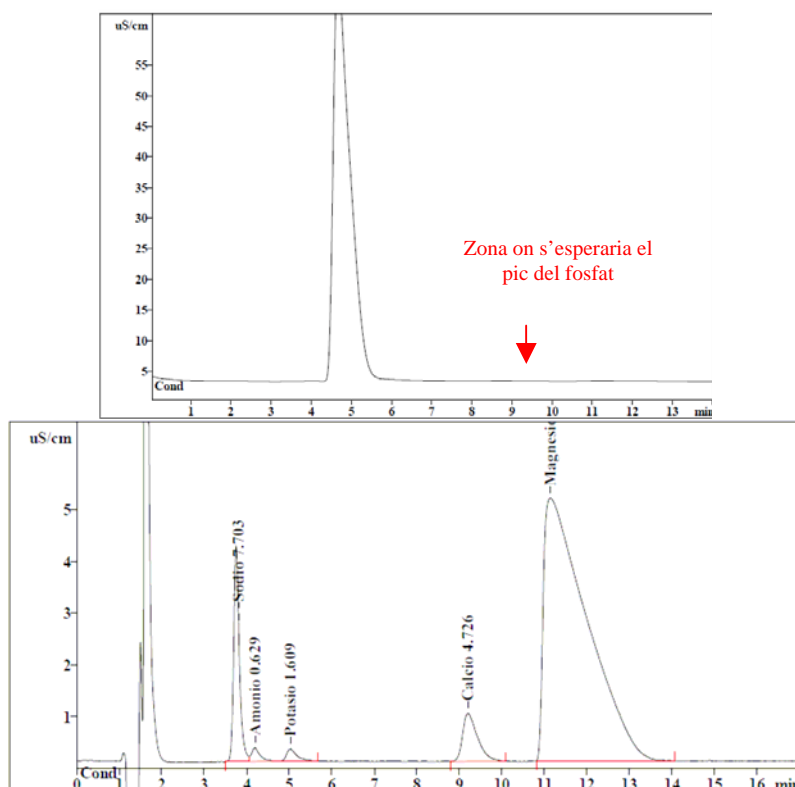


Figura 3.1.39 Cromatogrames de la determinació d'anions (superior) i cations (inferior) de la sal obtinguda a l'assaig sense addició de fosfats.

L'observació dels cristalls al microscopi mostra que en el cas d'utilitzar FLD tamisada no és possible identificar amb claredat la seva formació (Figura 3.1.40).

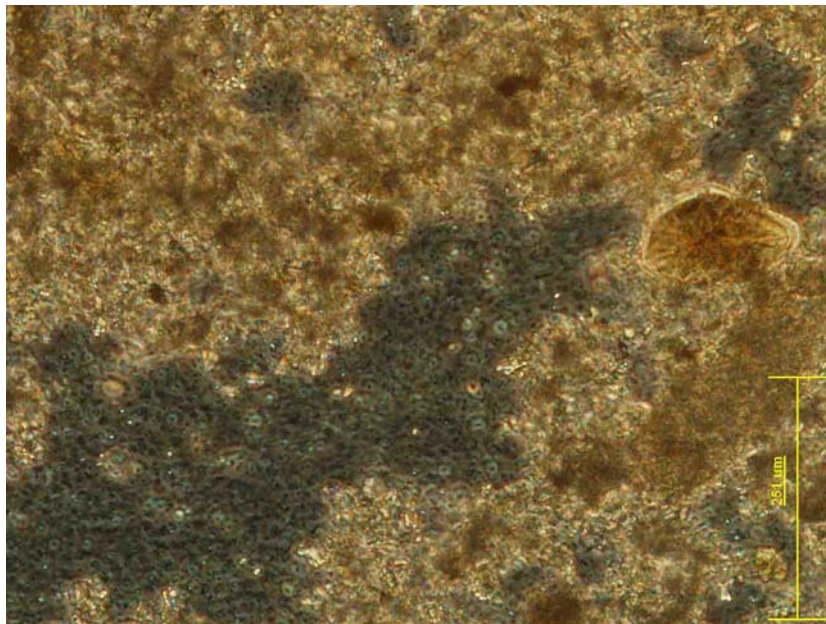


Figura 3.1.40 Suspensió obtinguda a l'assaig amb FLD tamisada a 125 µm.

3.1.2.4 Conclusions assaigs discontinus amb FLD

La presència de matèria orgànica i sòlids a la FLD interfereix en la formació de l'estruvita. El tractament de la FLD per centrifugació redueix més del 90% el contingut de fòsfor, de manera que no queda disponible per la formació d'estruvita. Per tant, és necessari afegir-lo externament per tal de formar estruvita. És interessant estudiar pretractaments de la FLD que puguin solubilitzar el fòsfor perquè aquest estigui disponible per la reacció.

Amb la FLD centrifugada, i amb l'addició de fosfat durant la reacció, s'obté la màxima quantitat d'estruvita a pH 7, tot i que la quantitat de sal total precipitada creix a l'incrementar el pH, augmentant la quantitat d'altres compostos de magnesi i fosfat, la matèria orgànica i altres sòlids. A pH 9 s'aconseguiria una puresa propera al 55%, amb un contingut en carboni aproximadament del 4'5% en pes i en general amb un menor contingut en metalls que l'estruvita obtinguda a pH 7.

3.1.3 Optimització dels paràmetres de procés en continu

Els resultats obtinguts amb els assaigs realitzats en discontinu van permetre definir els paràmetres de funcionament dels assaigs en continu. En primer lloc es van portar a terme assaigs amb solució sintètica, per posteriorment desenvolupar els assaigs amb FLD de purí.

Els resultats obtinguts als assaigs en discontinu indicaven que per tal d'obtenir estruvita és necessari que l'influent contingui un baix percentatge de sòlids totals i de matèria orgànica. És per aquest motiu que els assaigs en continu es van realitzar amb FLD de purí porcí ja centrifugat en planta externa, donada la dificultat de centrifugar volums suficients pel funcionament del reactor al laboratori.

Aquest purí va ser assajar prèviament en règim discontinu a pH 9 per assegurar que el comportament era similar al purí vaquí estudiat.

Els paràmetres estudiats en aquests assaigs en règim continu van ser la velocitat d'agitació i el control del pH mitjançant l'addició de NaOH i/o l'aireació, per determinar la seva influència sobre el consum de sosa, el rendiment de la reacció i la qualitat de l'estruvita obtinguda.

3.1.3.1 Assaigs continus amb solució sintètica

3.1.3.1.1 Solució sintètica. Agitació de 100 rpm.

La velocitat d'agitació de 100 rpm es va establir com la mínima agitació que permetia mantenir els cristalls que s'anaven generant en suspensió a la zona de reacció (part inferior del reactor), alhora que permetien la sedimentació d'aquests a la zona superior.

Un cop s'aturava l'agitació al reactor per extreure la fase sòlida, l'estruvita es dipositava ràpidament al fons del reactor, de manera que en obrir l'aixeta inferior podria ser recuperada (Figura 3.1.41). No obstant, el disseny del reactor dificultava l'operació d'extracció de l'estruvita precipitada, ja que el seu fons és excessivament pla.

L'assaig es va desenvolupar durant 30 hores. El consum de sosa al 4% durant l'assaig amb agitació a 100 rpm va ser de 0'08 mL/hora. El controlador de pH va aconseguir regular la dosificació de sosa per mantenir el pH al voltant de 9 (Figura 3.1.42). L'oscil·lació del pH durant les dues primeres hores de funcionament és deguda a que l'agitació no estava activada ja que el reactor s'estava omplint.

Les mostres preses de l'efluent de sortida durant l'assaig indiquen pel cas de l'agitació a 100 rpm que després de 24 hores de reacció el reactor es troba estabilitzat, excepte pel fosfat (Figura 3.1.43). Els rendiments d'eliminació en aquest cas a les 30 hores són del 98% pel Mg, el 91% pel PO_4^{3-} i el 71% pel NH_4^+ .



Figura 3.1.41 Reactor en funcionament amb agitació de 100 rpm (esquerra), i reactor amb agitació aturada i estrivita sedimentada al fons (dreta).

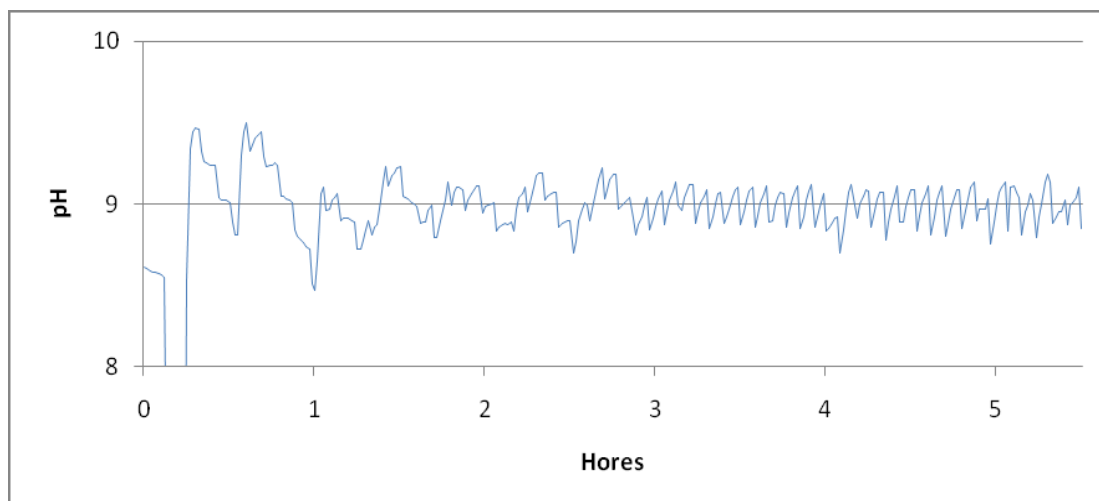


Figura 3.1.42 Regulació del pH a l'assaig continu amb solució sintètica i agitació de 100 rpm.

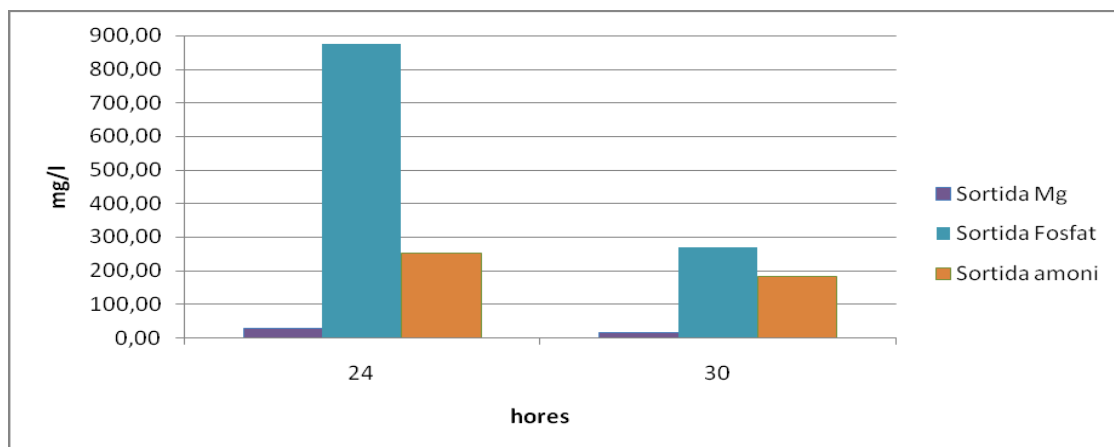


Figura 3.1.43 Concentracions de l'efluent a les 24 i 30 hores de funcionament del reactor, a l'assaig amb solució sintètica en continu amb agitació de 100 rpm.

3.1.3.1.2 Solució sintètica. Agitació de 200 rpm.

La velocitat d'agitació és va augmentar fins a 200 rpm per millorar la mescla dels reactius, mantenir en suspensió els cristalls que s'anaven formant a la zona de reacció, i alhora permetre la sedimentació d'aquests a la zona superior, sense pèrdues apreciables de cristalls.

L'agitació a 200 rpm va permetre reduir el consum de sosa al 4% en un 10%, respecte l'assaig amb agitació de 100 rpm, essent de 0'07 mL/hora. Pel que fa a la regulació del pH, les oscil·lacions observades van ser més esmorteïdes que en el cas de l'agitació a 100 rpm (Figura 3.1.44). Igual que a l'assaig anterior, les oscil·lacions més marcades durant les dues primeres hores de funcionament del reactor es deuen a l'agitació deficient i la posició de l'elèctrode de pH.

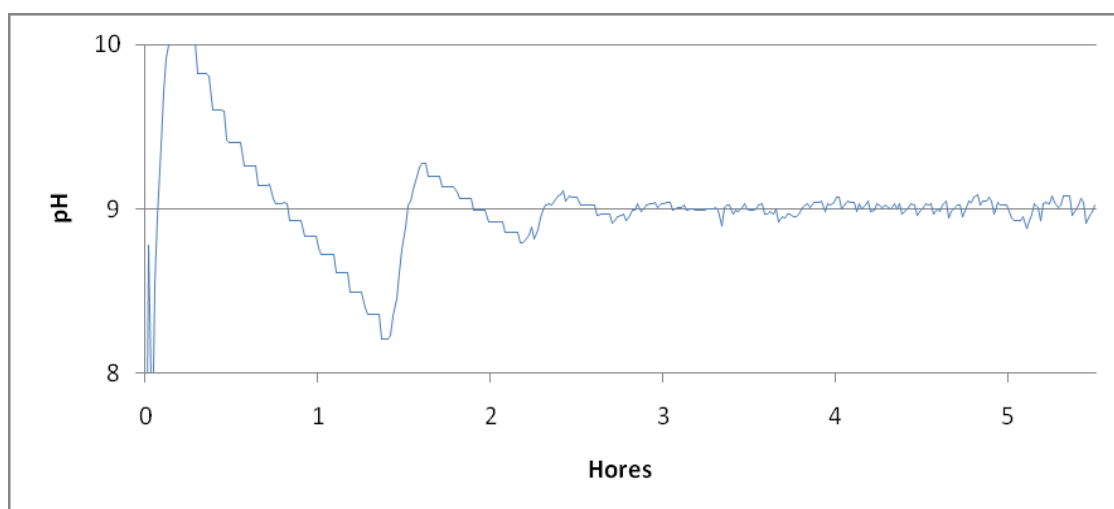


Figura 3.1.44 Regulació del pH a l'assaig continu amb solució sintètica i agitació de 200 rpm.

Les mostres preses de l'efluent de sortida durant l'assaig amb agitació a 200 rpm indiquen una més ràpida estabilització del reactor pels tres ions (Figura 3.1.45). Els rendiments d'eliminació a les 30 hores de funcionament són del 66% pel Mg, el 99% pel PO_4^{3-} i el 78% pel NH_4^+ . Per tant, s'observa un menor rendiment d'eliminació pel magnesi.

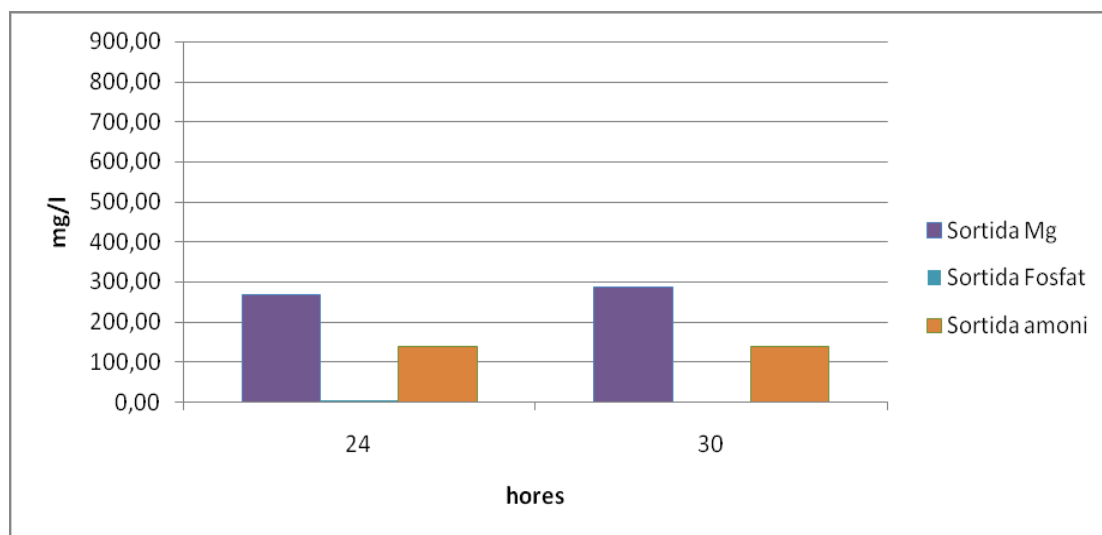


Figura 3.1.45 Concentracions de l'efluent a les 24 i 30 hores de funcionament del reactor, a l'assaig amb solució sintètica en continu amb agitació de 200 rpm.

3.1.3.1.3 Solució sintètica. Aireació.

En aquest assaig per tal de facilitar l' stripping de CO_2 i així disminuir el consum de NaOH pel control del pH es va airejar el reactor amb un cabal de 5 L/min. Amb les condicions assajades es va observar que la separació de la zona de reacció i de sedimentació del reactor no era del tot efectiva, i l'estruvita formada es mantenia en suspensió tant per la part inferior com per la superior (Figura 3.1.46). Aquest fet pot afavorir la pèrdua de cristalls d'estruvita amb l'efluent per la part superior del reactor, i per tant cal regular correctament el cabal d'aireació per evitar pèrdues d'estruvita (Münch i Barr, 2000).

Mitjançant l'aireació, el consum de sosa al 4% va ser de 0'06 mL/hora, aconseguint una reducció en el consum respecte al primer assaig del 28%. Així mateix cal destacar que la regulació del pH encara va sofrir menys oscil·lacions que en els assaigs anteriors, d'una banda per la presència de carbonats, i de l'altra per una major homogeneïtzació de la solució gràcies a l'agitació provocada per l'aireació. De nou, les oscil·lacions més marcades durant les dues primeres hores de funcionament del reactor es deuen a la manca d'agitació i a la posició de l'elèctrode de pH (Figura 3.1.47).



Figura 3.1.46 Reactor en funcionament amb aireació.

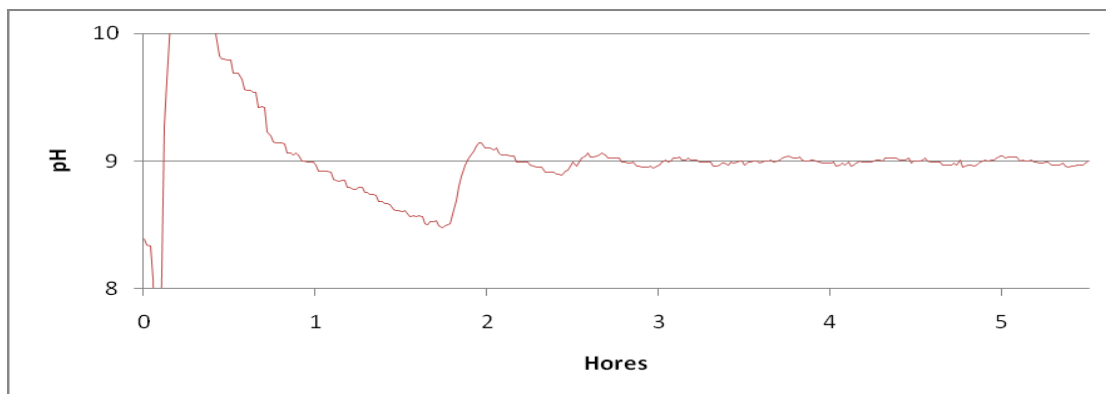


Figura 3.1.47 Regulació del pH a l'assaig continu amb solució sintètica i aireació .

Les mostres preses de l'efluent de sortida durant l'assaig amb aireació, indiquen més inestabilitat pel que fa a la presència de fosfat a l'efluent, partint d'un percentatge d'eliminació a les 24 hores de reacció del 74% que ha anat augmentant a mida que avançava l'assaig (Figura 3.1.48). Els rendiments d'eliminació a les 30 hores de funcionament són del 94% pel Mg, el 92% pel PO_4^{3-} i el 81% pel NH_4^+ .

Per tant, tot i el flux ascendent d'aire que semblava mantenir els cristalls en suspensió a la part superior del reactor, no s'observa que l'aireació provoqui un augment de la concentració de magnesi, fosfat i amoni a l'efluent respecte els assaigs sense aireació.

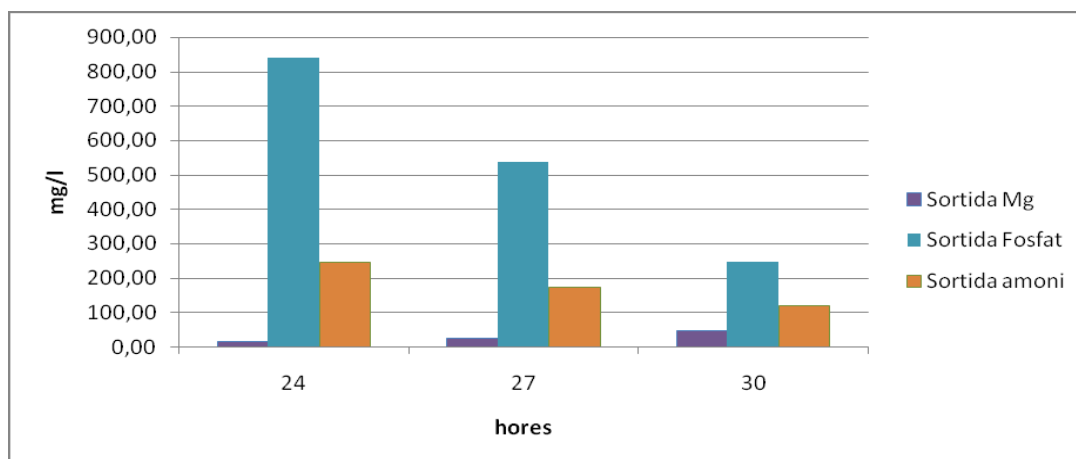


Figura 3.1.48 Concentracions de l'efluent a les 24 i 30 hores de funcionament del reactor, a l'assaig amb solució sintètica en continu amb aireació.

3.1.3.1.4 Solució sintètica. Característiques estruvita obtinguda.

Pel que fa a la composició de l'estruvita obtinguda en els tres assaigs, tal com es pot veure a la Figura 3.1.49, la proporció de magnesi és superior a l'esperada, mentre que la proporció de fosfat respecte l'amoni és inferior a l'equimolar.

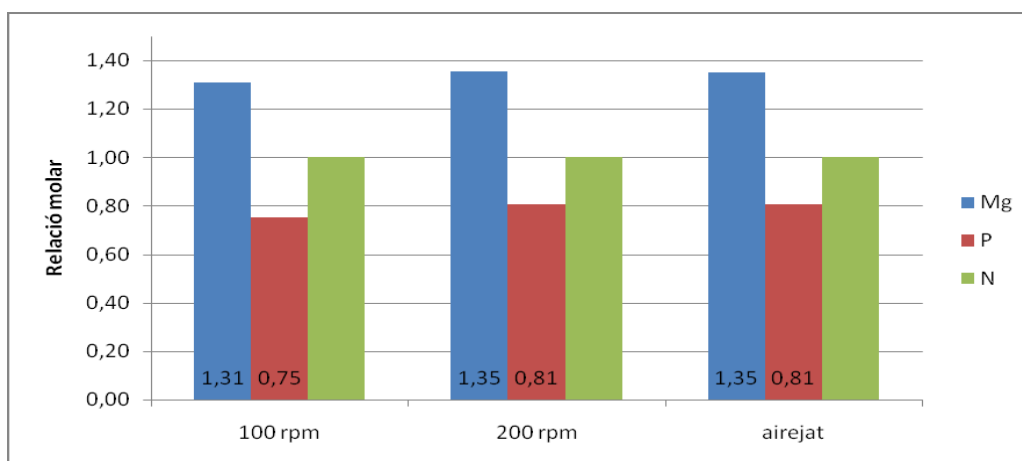


Figura 3.1.49 Relacions molars Mg:P:N de l'estruvita recuperada dels assaigs continus amb solució sintètica.

L'observació per microscòpia dels cristalls obtinguts als assaigs en continu amb solució sintètica mostren un increment important en la longitud assolida respecte als assaigs en discontinu, arribant a ser observats inclòs a ull nu. Aquest fet concorda amb les observacions d'altres autors, que indiquen que majors temps de retenció hidràulics faciliten el creixement dels cristalls (Pastor *et al.*, 2008; Stratful *et al.*, 2001). L'assaig que ha mostrat els cristalls de més longitud és el d'agitació a 100 rpm (Figura 3.1.50), mentre que l'agitació a 200 rpm (Figura 3.1.51) i l'aireació (Figura 3.1.52) han mostrat longituds similars entre ells, lleugerament inferiors al primer assaig. És possible, per tant, que un excés d'agitació dificulti el creixement dels cristalls, o pugui produir el seu trencament per col·lisió.



Figura 3.1.50 Estruvita obtinguda a l'assaig en continu amb solució sintètica i agitació de 100 rpm



Figura 3.1.51 Estruvita obtinguda a l'assaig en continu amb solució sintètica i agitació de 200 rpm

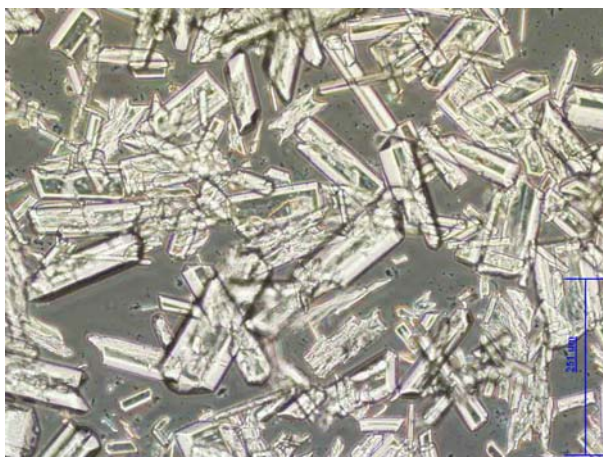


Figura 3.1.52 Estruvita obtinguda a l'assaig en continu amb solució sintètica i aireació

3.1.3.1.5 Conclusions assaigs en continu amb solució sintètica.

En els assaigs en continu amb solució sintètica, l'assaig amb aireació és el que ha assolit el major rendiment d'eliminació d'amoni (81%) i el menor consum de sosa (un 30% inferior respecte a l'assaig amb agitació a 100 rpm). La mida dels cristalls d'estruvita obtinguts s'ha incrementat respecte els assaigs en discontinu, especialment amb l'agitació de 100 rpm.

3.1.3.2 Assaigs continus amb fracció líquida digerida de purí.

Un cop es va comprovar l'adequació del reactor per l'obtenció de cristalls d'estrúvita amb solució sintètica, es van iniciar els assaigs amb solució real. D'acord amb els resultats obtinguts en els assaigs en discontinu amb FLD, era necessari treballar amb un tractament previ de centrifugació, de manera que per qüestions pràctiques, els assaigs en continu amb solució real es van realitzar amb fracció líquida digerida de porc ja centrifugada en planta externa.

A continuació es mostren els resultats obtinguts als diferents assaigs.

3.1.3.2.1 Composició de la FLD de porcí.

La composició de la FLD de purí de porc així com les concentracions dels diferents components per a assolir una relació molar 1:1:1 entre el magnesi, el fosfat i l'amoni, es mostra a la Taula 3.1.5.

Taula 3.1.5 Concentracions de Mg, P i N inicials de la FLD centrifugada de purí de porc i concentracions de reacció un cop afegits els reactius de P i Mg a la FLD.

Element	Concentracions FLD		Concentracions de reacció	
	mg/L	M	mg/L	M
Mg ²⁺	113	0'005	5.832	0'243
P-PO ₄ ³⁻	0	0	7.533	0'243
N-NH ₄ ⁺	3.400	0'243	3.400	0'243

Com es pot observar, el contingut en amoni de la FLD de purí de porc és gairebé un 50% superior que el de purí vaquí.

Pel que fa al contingut en metalls, la Taula 3.1.6 mostra que les concentracions més elevades a la FLD centrifugada de purí porcí corresponen al coure i al zinc.

Taula 3.1.6 Concentracions de metalls de la FLD centrifugada de purí porcí

Unitats FLD centrifugada		
Cd	mg/kg	<0,01
Cr	mg/kg	6,48
Cu	mg/kg	15,28
Ni	mg/kg	3,24
Pb	mg/kg	<0,03
Zn	mg/kg	89,81

3.1.3.2.2 FL digerida de purí. Agitació 100 rpm.

La velocitat d'agitació de 100 rpm permetia mantenir els cristalls que s'anaven generant en suspensió a la zona de reacció (inferior), i la sedimentació d'aquests a la zona superior (Figura 3.1.53).

Un cop s'aturava l'agitació al reactor per extreure la fase sòlida, l'estruvita formada es dipositava al fons del reactor, amb més dificultat que als assaigs realitzats en discontinu.

En obrir l'aixeta inferior l'efluent obtingut en els primers moments tenia un elevat contingut en estruvita, mentre que ràpidament començava la sortida de la resta d'efluent amb menor contingut en estruvita. Aquest fet va obligar a fer un procés de sedimentació externament al reactor.



Figura 3.1.53 Reactor en funcionament amb FLD i agitació.

La Figura 3.1.54 mostra l'aspecte de l'estruvita humida obtinguda, i l'estruvita un cop s'havia assecat a una incubadora a 36°C. Aquesta estruvita s'obtenia del buidat complet del reactor i posterior sedimentació en vasos, amb l'objectiu de recuperar la màxima quantitat d'estruvita. El sobrenedant obtingut després d'aquesta sedimentació era reutilitzat com a influent de partida que es tornava a introduir al reactor pel següent assaig.



Figura 3.1.54 Estruvita humida (esquerra) i estruvita seca (dreta).

A la Figura 3.1.55 es pot observar la velocitat de sedimentació de l'estruvita en un assaig realitzat en discontinu amb la FLD de purí de porc (Figura 3.1.56). La velocitat de sedimentació és molt elevada durant la primera mitja hora (12 mL/min), mentre que temps de sedimentació superiors no la incrementen significativament. També Münch i Barr (2000) van observar que el temps de sedimentació de l'estruvita un cop s'aturava el reactor era de pocs minuts, treballant amb l'efluent d'una planta de tractament d'aigües de fangs activats.

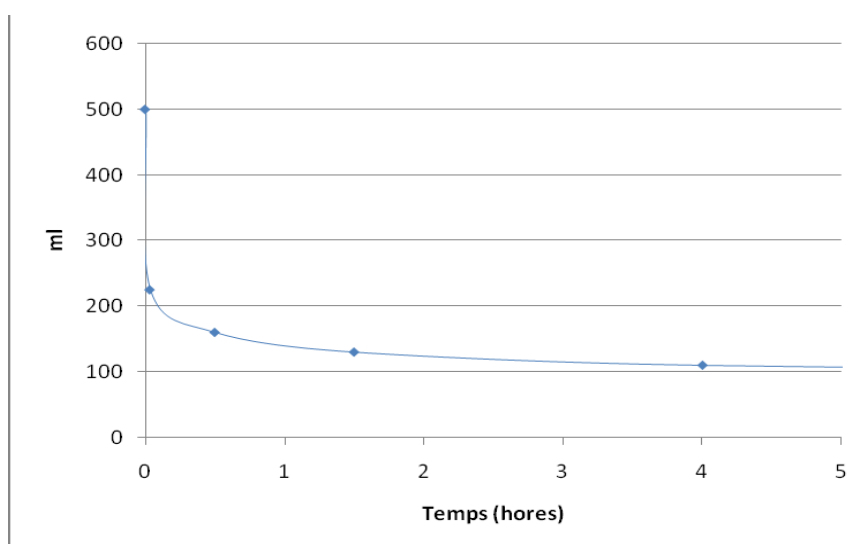


Figura 3.1.55 Assaig de sedimentació de l'estruvita formada en un assaig en discontinu.



Figura 3.1.56 Assaig de sedimentació de l'estruvita formada en un assaig en discontinu.

El consum de sosa mig durant l'assaig amb agitació de 100 rpm va ser de 0'09 L/h de NaOH al 20%.

Les mostres preses de l'efluent de sortida durant l'assaig indiquen pel cas de l'agitació a 100 rpm que després de 24 hores de reacció el reactor es trobava estabilitzat (Figura 3.1.57). Els rendiments d'eliminació en aquest cas van ser del 99% pel Mg, el 98% pel PO_4^{3-} i el 84% pel NH_4^+ al finalitzar l'assaig.

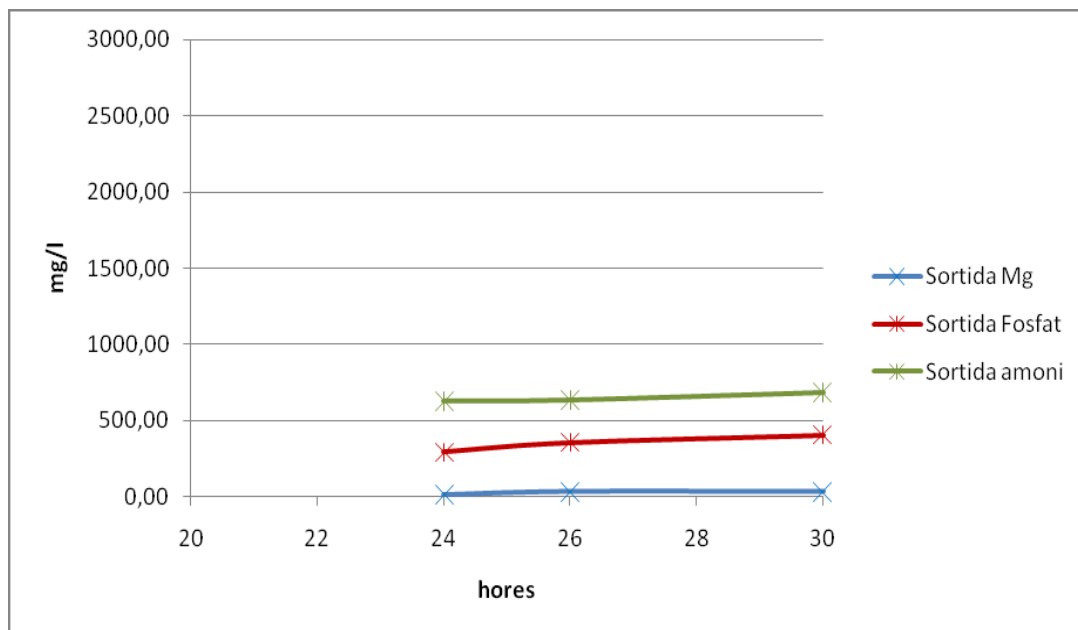


Figura 3.1.57 Concentracions de l'efluent a l'assaig amb FLD en continu amb agitació de 100 rpm.

3.1.3.2.3 FL digerida de purí. Agitació 200 rpm.

De la mateixa manera que en l'assaig amb solució sintètica es va augmentar la velocitat d'agitació fins a 200 rpm per veure l'efecte sobre el consum de sosa i la formació d'estruvita.

Amb aquesta velocitat d'agitació, el consum de sosa es va veure reduït en un 15% respecte a l'obtingut amb l'agitació de 100 rpm, passant a ser de 0'07 L/h de NaOH al 20%.

En aquest assaig també es va observar una ràpida estabilització del reactor, amb un lleuger increment de la concentració de sortida de l'ió fosfat al final de l'assaig, possiblement atribuïble a la pèrdua d'algun cristall d'estruvita per l'efluent (Figura 3.1.58). Els rendiments d'eliminació a les 30 hores de funcionament van ser del 99% pel Mg, el 93% pel PO_4^{3-} i el 83% pel NH_4^+ . Cal destacar que el percentatge d'eliminació del fosfat a les mostres preses durant la resta de l'assaig va ser del 97%, pel que podem concloure que els rendiments són molt similars als obtinguts a l'assaig amb agitació de 100 rpm.

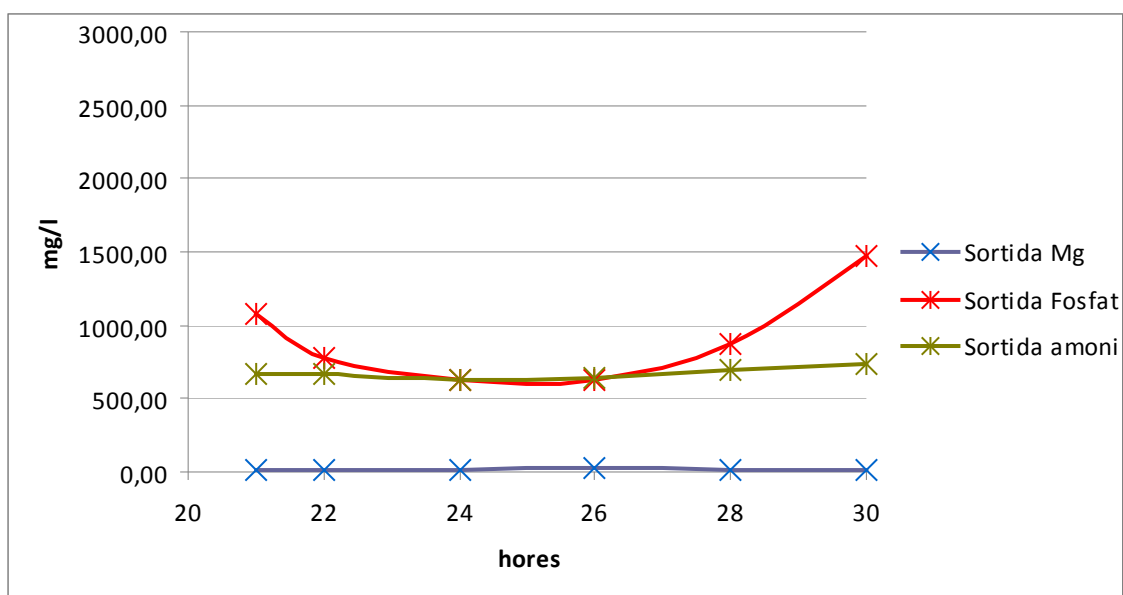


Figura 3.1.58 Concentracions de l'efluent a l'assaig amb FLD en continu amb agitació de 200 rpm.

3.1.3.2.4 FL digerida de purí. Aireació.

Com amb la solució sintètica, es va realitzar un assaig amb aireació. Donat que junt amb el stripping de CO_2 es pot donar de manera simultània un stripping de NH_3 , també es va realitzar un assaig de control, amb entrada de purí al reactor, però sense addició de fosfat ni solució de magnesi, mantenint la regulació de pH amb sosa i una agitació de 50 rpm. D'aquesta manera es pretenia determinar quina pèrdua d'amoni es produïa per aquesta via.

Els resultats obtinguts en aquest assaig han indicat que les concentracions a l'entrada i a la sortida del reactor es mantenen constants, pel que no és d'esperar una pèrdua important de nitrogen per stripping degut a l'aireació. Per un altre costat, cal destacar que l'aireació genera una gran quantitat d'escuma, fet que obliga a limitar el cabal d'aire a utilitzar per evitar desbordaments per la part superior del reactor (Figura 3.1.59). Aquest efecte també va ser observat per Münch i Barr (2000), quan treballant amb l'efluent d'una planta de tractament d'aigües de fangs activats es va considerar que la formació d'escumes a la part superior del reactor (amb un volum de 143 L) era excessiva quan el cabal d'aire era massa alt, i es va limitar a 7 L/min.

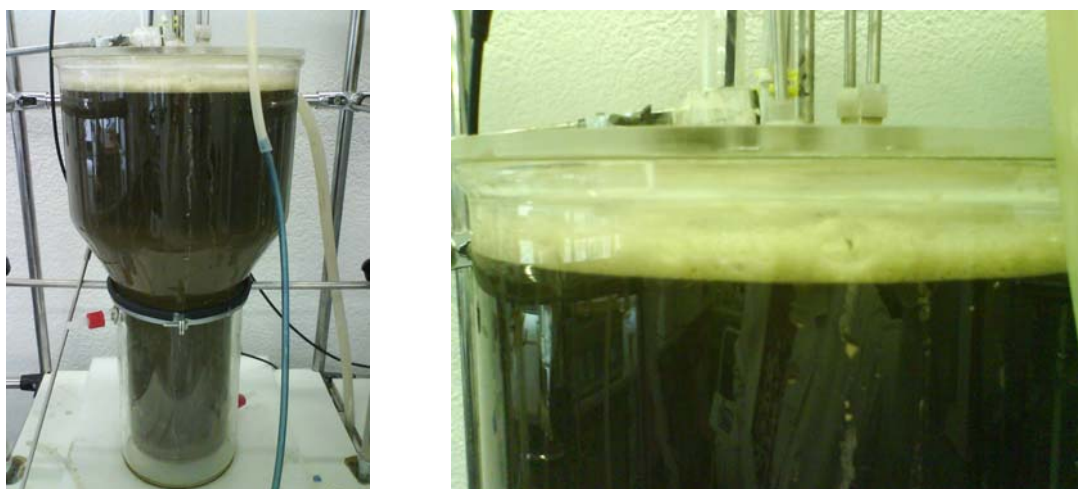


Figura 3.1.59 Reactor en funcionament amb FLD i aireació (esquerra) i generació d'escuma amb el reactor en funcionament amb aireació (dreta).

El consum de sosa de l'assaig va ser de 0'08 L/h de NaOH al 20%. Per tant, en el cas de l'assaig en continu amb la fracció líquida digerida de purí, l'aireació no va aconseguir reduir el consum de sosa en la mateixa mesura que ho ha fet una agitació de 200 rpm. El cabal d'aire utilitzat es va reduir per controlar, d'una banda, la generació d'escuma a la part superior del reactor, que provocava la sortida d'efluent pels orificis de la tapa del reactor i, per l'altra, per evitar

l'arrossegament dels cristalls d'estruvita des de la zona de reacció a la zona de sedimentació. Per tant, és possible que l'aireació realitzada no hagi estat suficient per desabsorvir el CO_2 i incrementar el pH de la solució més del que ho ha fet una agitació de 200 rpm.

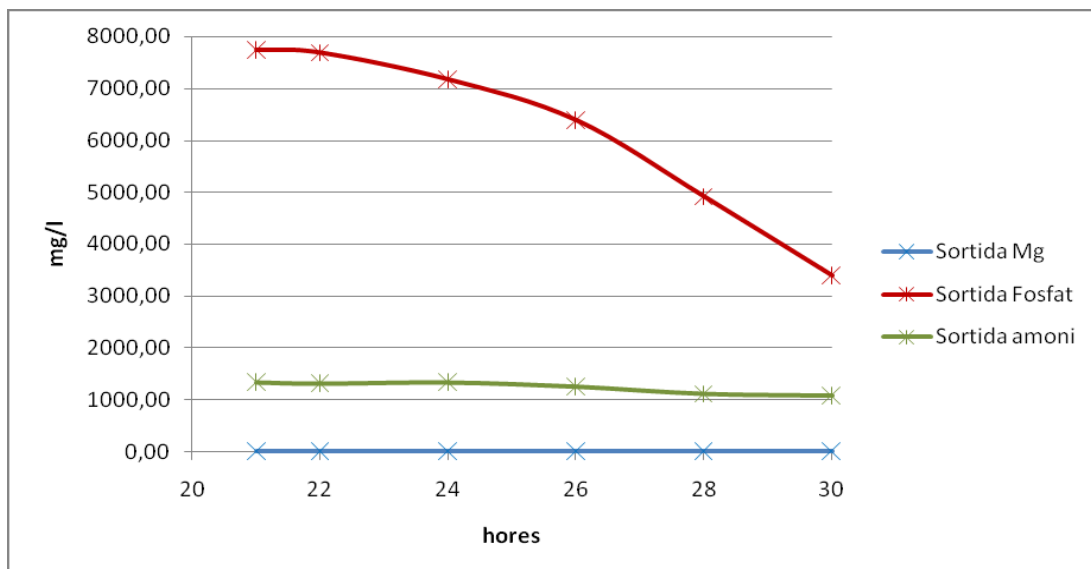


Figura 3.1.60 Concentracions de l'efluent a l'assaig amb FLD en continu amb aireació.

L'assaig amb aireació va mostrar més inestabilitat pel que fa a la presència de fosfat a l'efluent, tal i com es va detectar a l'assaig amb aireació i solució sintètica, partint d'un percentatge d'eliminació a les 21 hores de reacció del 66% que va anar augmentant a mida que avançava l'assaig (Figura 3.1.60). Els rendiments d'eliminació a les 30 hores de funcionament van ser del 99% pel Mg, el 85% pel PO_4^{3-} i el 75% pel NH_4^+ . Per tant, tal i com es descrivia al desenvolupament de l'assaig, l'aireació dificulta la retenció dels cristalls d'estruvita al reactor i provoca que la concentració de fosfat i amoni sigui més elevada a l'efluent que amb els assaigs sense aireació.

Per tant, cal destacar que en tots els assaigs el magnesi ha estat l'element amb un percentatge d'eliminació més alt, seguit del fosfat i l'amoni, de manera similar al que s'ha observat als assaigs en continu amb solució sintètica.

3.1.3.2.5 FL digerida de purí. Característiques estruvita obtinguda.

Pel que fa a les quantitats d'estruvita obtingudes, cal tenir en compte la dificultat que presentava el reactor per la recuperació de la sal. Considerant que per cada litre de purí es poden obtenir 59'54 grams d'estruvita, segons el seu contingut en amoni, d'un assaig al reactor durant 30 hores se'n podrien obtenir com a màxim 1'8 kg d'estruvita seca, si el rendiment de precipitació fos del 100%.

La Figura 3.1.61 mostra la quantitat d'estruvita recuperada del reactor respecte la quantitat màxima que se'n podia formar. L'elevat percentatge obtingut a l'assaig amb aireació pot ser degut a què a l'assaig anterior quedés estruvita per recuperar al reactor. Pels assaigs amb agitació, s'ha aconseguit recuperar pràcticament un 70% de l'estruvita màxima que es podia formar.

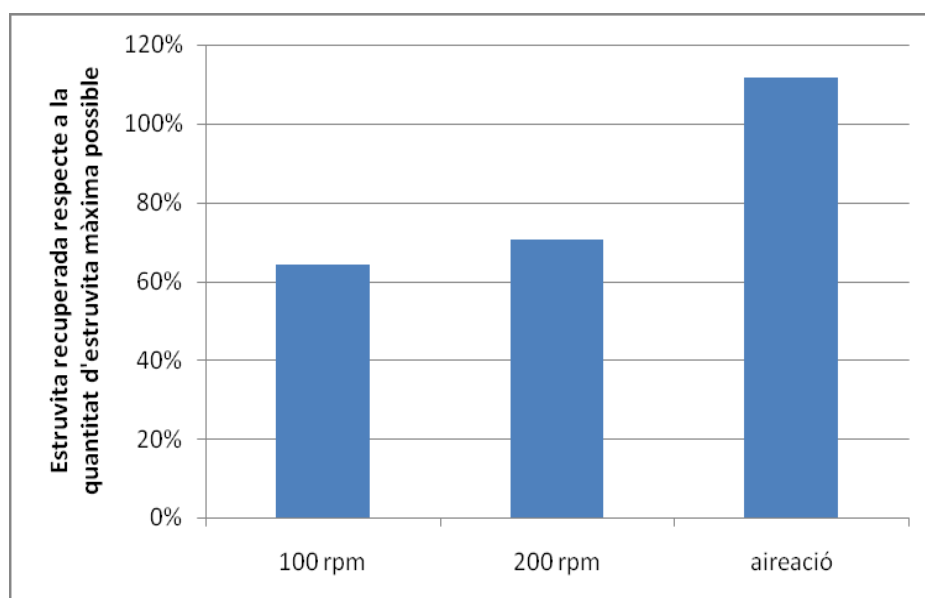


Figura 3.1.61 Estruvita recuperada respecte la quantitat màxima possible formada.

La determinació d'anions i cations de l'estruvita redissolta indica que les proporcions de magnesi als tres assaigs realitzats són lleugerament més altes que les esperades, sobretot quan l'agitació ha estat de 100 rpm (Figura 3.1.62). Aquesta major presència de magnesi a la sal obtinguda concorda amb els resultats de concentració a l'efluent de sortida del reactor, on el magnesi era l'ió que més eficiència d'eliminació presentava.

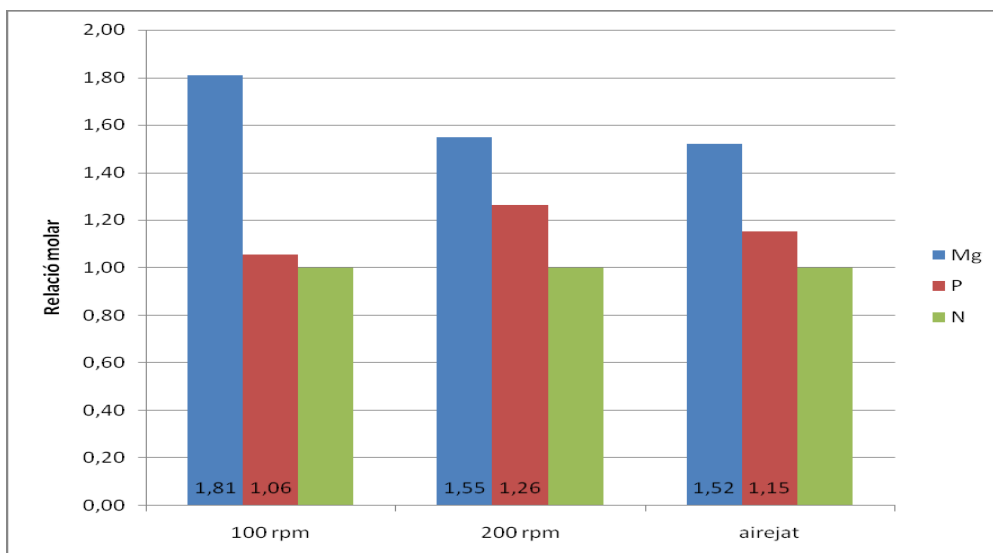


Figura 3.1.62 Relacions molars Mg:P:N de l'estruvita recuperada dels assaigs continus amb FLD.

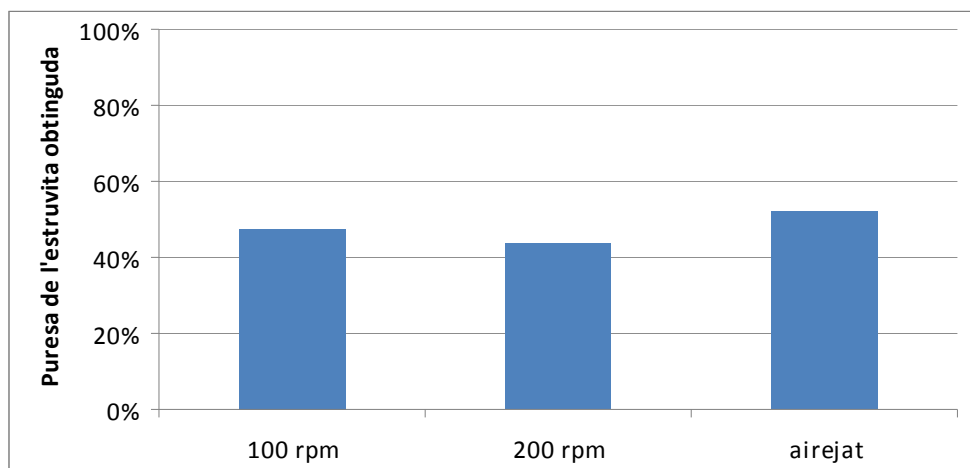


Figura 3.1.63 Puresa de l'estruvita obtinguda als assaigs amb FLD centrifugada de porc en continu.

A partir de l'amoní contingut a les mostres d'estruvita analitzades, s'ha calculat la puresa de les mostres (Figura 3.1.63), obtenint un 48% de puresa a l'assaig amb agitació de 100 rpm, un 44% amb agitació de 200 rpm i un 52% a l'assaig amb aireació. Un assaig realitzat amb la mateixa FLD centrifugada de porc en discontinu va obtenir una puresa mitjana del 44%, de manera que el procés en continu sembla augmentar la riquesa de la sal.

Els resultats de l'anàlisi del contingut de carboni elemental de l'estruvita obtinguda es mostren a la Figura 3.1.64. Un assaig realitzat en discontinu a pH 9 amb la FLD de purí de porc utilitzada al reactor va generar una estruvita amb un contingut en carboni proper al 6%. Aquest percentatge s'incrementa fins gairebé el 7% quan l'assaig es realitza amb una agitació de 200 rpm, però es redueix quan es treballa amb aireació o amb una agitació de 100 rpm.

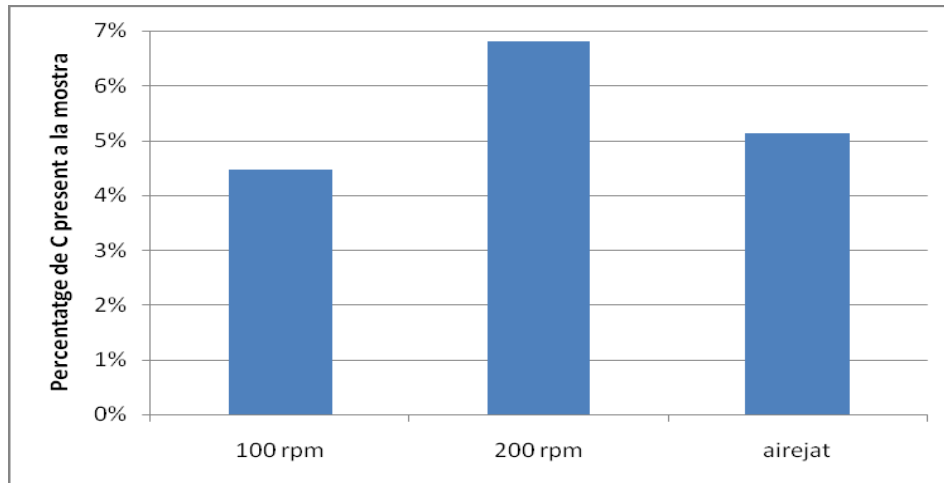


Figura 3.1.64 Contingut en carboni elemental de les mostres obtingudes a l'assaig en continu amb FLD.

Respecte el contingut de nitrogen elemental, (Figura 3.1.65) s'observa un lleuger increment en augmentar la velocitat d'agitació i a l'introduir l'aireació. En una estruvita pura, el contingut de nitrogen seria del 5'7%, mentre que les mostres obtingudes es troben en un rang entre el 3'2% (100 rpm) i el 3'7% (airejat).

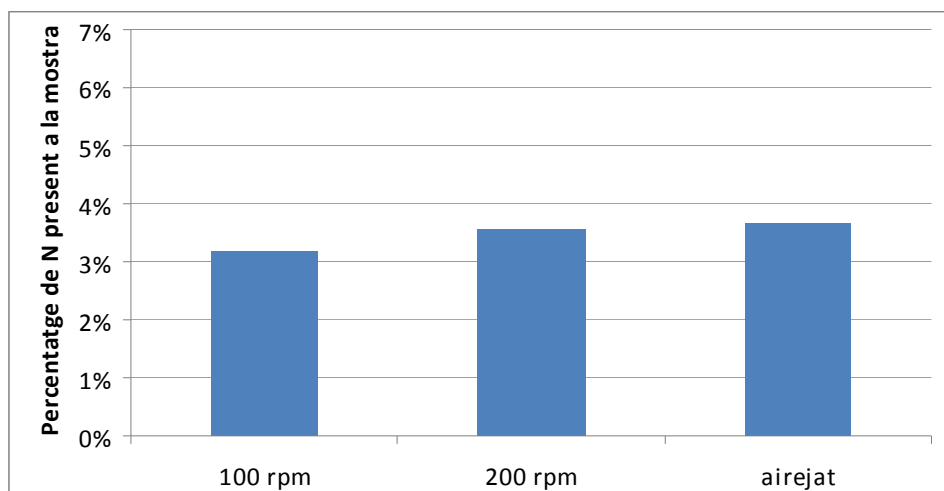


Figura 3.1.65 Contingut en nitrogen elemental de les mostres obtingudes a l'assaig en continu amb FLD.

Una estruvita pura tindria una composició en pes pel seu ús com a fertilitzant del 5'7% de N i el 29% de P_2O_5 . El producte recuperat del procés en continu té les característiques indicades a la Taula 3.1.7.

Taula 3.1.7 Composició en pes i puresa de l'estruvita obtinguda

Condicions	% N	% P ₂ O ₅	% C	% Puresa
Agitació 100 rpm	2,7	13,9	4,5	48
Agitació 200 rpm	2,5	12,6	6,8	44
Aireació	3,0	15,1	5,6	52

Pel seu ús com a fertilitzant, a més, s'ha determinat el contingut en metalls pesants de la mostra obtinguda a l'assaig amb agitació de 100 rpm. La Taula 3.1.8 mostra que l'estruvita presenta un contingut en metalls que correspondria a la classe 2 establerta a l'annex V del Real Decreto 824/2005, sobre productos fertilizantes. Respecte la FLD es produeix una concentració del coure, el níquel i el zinc.

Taula 3.1.8 Concentracions de metalls de l'estruvita obtinguda a l'assaig amb agitació de 100 rpm i límits establerts a l'annex V del Real Decreto 824/2005, sobre productos fertilizantes

Unitats		Estruvita	Límits normatius		
			Classe A	Classe B	Classe C
Cd	mg/kg	<0,01	0,7	2	3
Cr	mg/kg	7,00	70	250	300
Cu	mg/kg	58,00	70	300	400
Hg	mg/kg	nd	0,4	1,5	2,5
Ni	mg/kg	6,00	25	90	100
Pb	mg/kg	<0,03	45	150	200
Zn	mg/kg	293,00	200	500	1.000

nd: no disponible

Les imatges de microscòpia obtingudes mostren els cristalls de menor longitud que en el cas de l'assaig en règim continu amb solució sintètica. S'han obtingut els cristalls de major longitud i menor contingut en matèria orgànica i sòlids amb l'agitació de 100 rpm (Figura 3.1.66). L'assaig amb agitació de 200 rpm (Figura 3.1.67) i l'assaig amb aireació (Figura 3.1.68) mostren cristalls més petits, tal i com es va observar als assaigs amb solució sintètica.



Figura 3.1.66 Estruvita obtinguda a l'assaig en continu amb FLD i agitació de 100 rpm



Figura 3.1.67 Estruvita obtinguda a l'assaig en continu amb FLD i agitació de 200 rpm



Figura 3.1.68 Estruvita obtinguda a l'assaig en continu amb FLD i aireació

3.1.3.2.6 Conclusions assaigs en continu amb FLD de purí

Els assaigs en continu amb FLD l'agitació a 200 rpm ha assolit rendiments d'eliminació similars a l'assaig amb agitació a 100 rpm però amb un consum de sosa un 15% inferior. En canvi l'aireació de 5 L/min ha generat escumes al reactor, no ha mostrat una disminució significativa del consum de sosa en comparació amb una agitació de 200 rpm i les eficiències d'eliminació de Mg, N i P a l'efluent de sortida han estat inferiors. No obstant, la recuperació d'estrúvita del reactor ha estat més elevada, i amb menys contingut de carboni. Per tant, seria interessant estudiar amb més detall l'efecte de l'aireació sobre el consum de sosa, l'eficiència en la recuperació d'estrúvita i la formació d'escumes.

3.2 AVALUACIÓ DE LA NOVA ESTRATÈGIA DE GESTIÓ

A partir de les dades obtingudes en els assaigs realitzats i dades bibliogràfiques s'ha avaluat la viabilitat tècnica de l'obtenció d'estruvita a partir de la fracció líquida digerida de purí amb l'objectiu de recuperar nutrients (principalment N) en forma d'un producte d'interès pel mercat de fertilitzants.

El procés avaluat contempla una primera etapa de digestió anaeròbia, ja que aquesta tecnologia, a part de recuperar energia en forma de biogàs, elimina part de la matèria orgànica que d'una altra manera interferiria en les operacions posteriors, seguida d'una segona etapa de recuperació de nutrients (nitrogen i fòsfor) amb la precipitació de l'estruvita.

A part dels avantatges i limitacions tècniques que s'han descrit en els apartats anteriors, per tal d'avaluar la viabilitat econòmica d'aquestes alternatives, cal saber el cost de la tecnologia i el preu de mercat dels productes obtinguts.

Per tal d'avaluar amb més detall aquesta estratègia de tractament s'ha realitzat un balanç de masses i de costos d'una planta model similar al cas d'estudi que tracti 20.000 tn/any de purins, d'acord amb les referències trobades a la literatura (ICAEN, 2008; Jaffer *et al.*, 2002).

3.2.1 Preu de venda de l'estruvita

Jaffer *et al.* (2002) va establir en 230 €/tn el preu de venda de l'estruvita. Aquest preu és coherent a partir del preu d'adobs usuals, d'acord amb la Taula 3.2.1.

Taula 3.2.1 Preus de diferents fertilitzants a desembre de 2010. *Font: GESFER, 2011*

Producte	Preu (€/100 kg)
Sulfat amònic 21%	22,83
Nitrosulfat amònic 26%	33,81
Nitrat amònic càlcic 26%	26,80
Nitrat amònic 33,5%	38,17
Urea 46%	35,06
Superfosfat de calci 18%	25,20
Sulfat potàssic 50%	91,78
DAP (Fosfat diamònic)	50,84

Prenent un valor de 1'36€/kg N (sulfat amònic) i de 1'40 €/kg de P₂O₅, i donat que l'estruvita pura contindria 57 kg N/tn i 291 kg de P₂O₅/tn, el preu de l'estruvita pura podria establir-se en 485 €/tn. Amb pureses del 50%, similars a les assolides als assaigs en continu, comprovem que el producte obtingut a la planta podria ser venut per un preu similar a l'indicat a la literatura.

3.2.2 Balanç de massa i econòmic

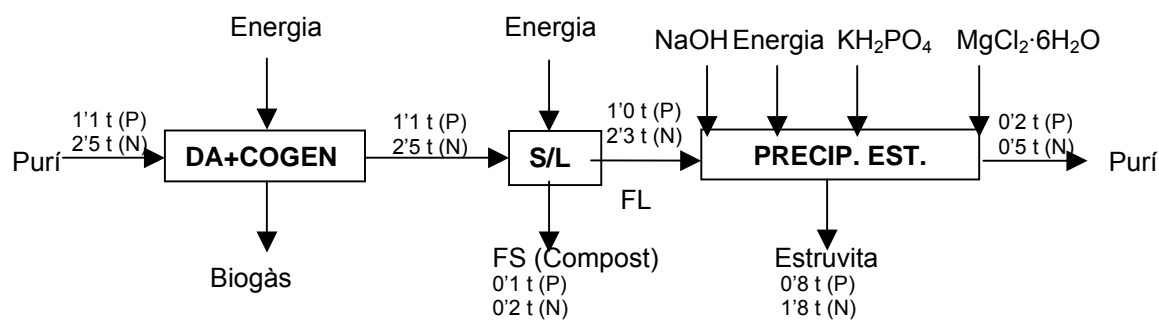
Les consideracions que s'han fet per tal de fer el balanç de massa i econòmic es recullen a la Taula 3.2.2.

Taula 3.2.2 Consideracions realitzades al balanç de masses i de costos

Consideracions tècniques		Consideracions econòmiques	
Composició Purí	7% ST	NaOH	75 €/tn
	80% ST/SV	MgCl ₂ ·6H ₂ O	115 €/tn
	60 g/L DQO	KH ₂ PO ₄	400 €/tn
	2,5 g/L N-NH ₄ ⁺	Estruvita	230 €/tn
	1,1 g/L P		
Eficiència Dig. Anaeròbia	55% SV _{elim}	Digestió Anaeròbia	
	0,54 m ³ biogàs/kg SV _{elim}	Inversió	959.400 €
	65% CH ₄	Operació	78.900 €/any
Eficiència Separador S/L	10% Purí	Precipitació d'estruvita	
	6% N-NH ₄ ⁺	Inversió	19.000 €
Efic. Precipitació estruvita	80% N-NH ₄ ⁺	Operació	600 €/any
Reactius emprats			
- NaOH	0,01 Kg/L	Prima elèctrica	13,8 €/ct/kWh
- MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,03 Kg/L		
- KH ₂ PO ₄	0,02 Kg/L	Vida útil	15 anys

Pel càlcul dels costos de tractament es treballa amb diferents hipòtesi d'operació de la planta. La primera contempla el tractament de la FLD centrifugada, sense cap pretractament per alliberar fosfats de la fase sòlida, i afegint el fosfat necessari per la recuperació de la màxima quantitat d'amoni.

A la Figura 3.2.1 es pot veure el balanç de masses pel purí i el nitrogen. A partir d'aquest es poden calcular els inputs en termes de energia i de reactius així com els costos i els ingressos per la venda d'energia i estruvita.



DA: Digestió Anaeròbia FS: Fracció sòlida
 COGEN: Motor Cogeneració FL: Fracció líquida
 S/L: Separador Sòlid/Líquid PRECIP. EST.: Precipitació estruvita

Figura 3.2.1 Balanç de massa de purí i nitrogen d'una planta de tractament de purins de 20.000 t/any de capacitat.

Tal com es pot veure a la Taula 3.2.3, s'obtenen 25 kg d'estruvita per m³ de purí tractat, que té un valor de mercat de 230 €/kg. Junt amb els 5,21 €/ m³ de purí que es poden obtenir de la venda d'energia elèctrica a la xarxa, dona un ingressos de 10,97 €/ m³ de purí tractat. En aquest cas, aquest valor està lleugerament per sota del cost de tractament, que es situa en 12,96 €/ m³.

Taula 3.2.3 Valoració de inputs, outputs, despeses i ingressos del procés.

	Energia	NaOH	KH ₂ PO ₄	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Estruvita	FS (Compost)
Inputs	-3,81					
	kWh _e /m ³ purí	-10 kg/m ³	-20 kg/m ³	-30 kg/m ³	-	-
	-25,00	purí	purí	purí		
Outputs	kWh _t /m ³ purí					
	+37,77					
	kWh _e /m ³ purí	-	-	-	+25 kg/m ³	+2,9 kg/m ³
Despeses	+58,50				purí	purí
	kWh _t /m ³ purí					
	0,76 €/m ³	0,75 €/m ³	8,00 €/m ³	3,45 €/m ³	-	-
Ingressos	purí	purí	purí	purí		
	5,21 €/m ³	-	-	-	5,76 €/m ³	-
	purí				purí	
Total						
			-1'99 €/m ³ purí			

La diferència entre les despeses i els ingressos s'ha de suplir mitjançant el cost de tractament del purí (a pagar pel ramader) i/o subvencions per part de l'administració.

El cost de tractament seria similar al d'aplicació del purí directament al sòl a una distància de 2'15 km per compte propi de l'agricultor mitjançant un tractor de 125 CV i una cuba de 10 m³ (Taula 3.2.4). Cal destacar que l'any 2001 els grangers pagaven a la planta de tractament i precipitació d'estruvita de Putten (Holanda) 20 guilders/m³ (aproximadament 9 €/m³).

Taula 3.2.4 Distàncies d'aplicació de purí equivalents al cost de tractament per digestió anaeròbia i precipitació d'estruvita (Elaboració pròpia a partir de Iguácel i Yagüe, 2007)

Tipus de transport	Distància equivalent al cost del tractament (km)
Agricultor amb tractor de 125 CV i cuba de 10 m ³	2'15
Agricultor amb tractor de 175 CV i cuba de 20 m ³	2'30
Servei extern amb tractor	6
Servei extern amb camió	10

L'addició de fosfat a la FLD per aconseguir recuperar la màxima quantitat d'amoni és el principal factor que determina la viabilitat econòmica del procés (Figura 3.2.2). Pretractaments físicoquímics (ultrasons, microones o alta pressió i temperatura) o biològics (aireació) permetrien solubilitzar el fosfat present a la FLD i reduir la necessitat d'afegir-lo com a reactiu. Jin *et al.* (2009) va aconseguir solubilitzar al voltant del 30% del fosfat sotmetent el digerit de purí vaquí a un tractament per microones.

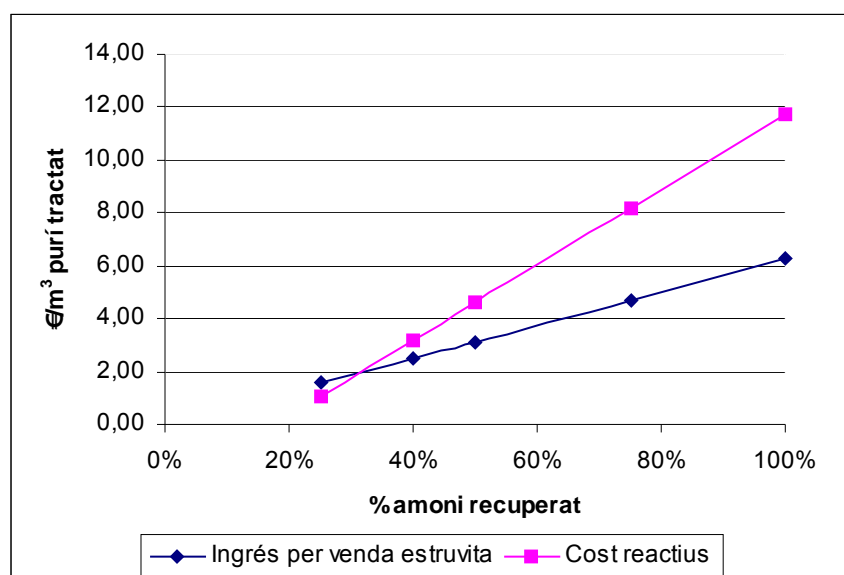


Figura 3.2.2 Evolució dels costos per reactius i dels ingressos per venda d'estruvita en funció del percentatge d'amoni recuperat, amb la FLD pretractada per alliberar fosfats

Es pot treballar per tant amb una segona hipòtesi, que contempli el tractament de la FLD centrifugada i pretractada mitjançant ultrasons per alliberar fosfats de la fase sòlida, que permetria una reducció del consum de reactiu de fosfat en un 25%. S'ha considerat un increment en el consum energètic de la planta d'un 13%. En aquest cas, la Taula 3.2.5 mostra que s'obtindrien unes despeses de 11,06 €/m³ de purí tractat, pel que representaria una disminució de gairebé 2 €/m³ purí respecte la primera hipòtesi.

Taula 3.2.5 Valoració de inputs, outputs, despeses i ingressos del procés.

	Energia	NaOH	KH₂PO₄	MgCl₂·6H₂O	Estruvita	FS (Compost)
Inputs	-4,31					
	kWh _e /m ³ purí	-10 kg/m ³	-15 kg/m ³	-30 kg/m ³	-	-
	-25,00	purí	purí	purí		
Outputs	kWh _i /m ³ purí					
	+37,77					
	kWh _e /m ³ purí	-	-	-	+25 kg/m ³	+2,9 kg/m ³
Despeses	+58,50				purí	purí
	kWh _i /m ³ purí					
	0,86 €/m ³	0,75 €/m ³	6,00 €/m ³	3,45 €/m ³	-	-
Ingressos	purí	purí	purí	purí		
	5,21 €/m ³	-	-	-	5,76 €/m ³	-
	purí				purí	
Total			-0,09 €/m ³ purí			

El cost en reactius també podria reduir-se utilitzant subproductes amb elevat contingut en magnesi, com és el cas del subproducte de la calcinació de la magnesita per l'obtenció d'òxid de magnesi (Quintana *et al.*, 2005; Quintana *et al.*, 2008), o el residu de la piròlisi de magnesita (Huang *et al.*, 2011). Així mateix, el consum de NaOH també pot ser reduït, mitjançant stripping de CO₂, com s'ha comprovat als assaigs, o amb la substitució del MgCl₂·6H₂O per MgO o Mg(OH)₂, que mantindran un pH de la solució més bàsic.

Per tant, la nova estratègia de gestió de la FLD mitjançant precipitació d'estruvita es presenta com una alternativa econòmicament atractiva, si s'assoleixen els rendiments esperats, i l'estruvita generada és de la qualitat requerida per entrar al mercat dels fertilitzants.

3.2.3 Balanç agronòmic

Pel que fa a l'efecte que tindria la nova estratègia de gestió sobre la superfície agrària útil (SAU) necessària per l'aplicació de l'efluent obtingut del procés de precipitació d'estruvita, s'ha efectuat una estimació en base a les hipòtesis indicades a la Taula 3.2.6.

Taula 3.2.6 Consideracions realitzades en el balanç agronòmic

Consideracions FLD		Consideracions cultiu i el sòl	
Contingut N		Tipus de cultiu	Blat
FLD fresca	2,5 g/L N	Època cultiu	primavera
FLD amb precip. estruvita	0,5 g/L N	Extracció N	30 kg/ton
		Producció objectiu	5 ton/ha
Coefficient de descomposició N	0,70	Necessitats de N	150 kg/ha

En la situació actual, amb la FLD obtinguda del tractament anaerobi de 20.000 tn/any de purí, serien necessàries 155 ha de superfície agrària per absorbir el nitrogen present, tenint en compte només les necessitats de nitrogen del cultiu i sense considerar la matèria orgànica present al sòl. Aquesta superfície es reduiria a 31 ha si s'introduís una etapa de precipitació d'estruvita pel tractament de la FLD amb l'addició del fosfat necessari per recuperar la màxima quantitat d'amoni. Per tant, aquesta alternativa de gestió permetria una reducció del 80% de la SAU necessària.

3.3 ALTRES RESULTATS

3.3.1 Planta pilot de precipitació d'estruvita

Amb els resultats obtinguts als assaigs en règim continu i discontinu, s'ha supervisat el disseny d'una planta de precipitació d'estruvita a escala industrial (Figura 3.3.1 i Figura 3.3.2), amb un volum de 3'10 m³ i un Temps de Retenció Hidràulic de 10 h. A la finalització d'aquest projecte s'estava iniciant l'operació de la planta, pel que encara no es disposa de resultats.



Figura 3.3.1 Planta pilot a escala industrial



Figura 3.3.2 Bassa de recepció de FLD (esquerra) i dipòsits de subministrament de reactius (dreta)

3.3.2 Participació en jornades

Els assaigs desenvolupats en aquest projecte han permès la redacció i presentació d'un Abstract per la participació a la 8^a Conferència Internacional ORBIT 2012. Aquestes conferències tractaran sobre els recursos orgànics i el tractament de residus, amb una especial atenció per l'avaluació de les tecnologies des d'un punt de vista ambiental, social i econòmic.

4 CONCLUSIONS

D'acord amb els resultats obtinguts ens els assaigs amb solució sintètica i solució real, i en l'avaluació de la nova estratègia de gestió, es pot concloure que:

- Un pH de 9 és més favorable per incrementar el rendiment de la reacció i obtenir els cristalls d'estruvita de més longitud amb solució sintètica, mentre que amb la FLD és a pH 7 quan s'obté major quantitat d'estruvita i amb menys impureses (excepte pel contingut en metalls, que és més favorable a pH 9).
- L'increment de temperatura fins a 36 °C no afecta significativament el rendiment de la reacció a pH 8 i 9, i el redueix lleugerament a pH 7. Les velocitats d'agitació assajades no han mostrat efectes significatius sobre el rendiment. La presència de carbonats en les quantitats presents en el purí no sembla modificar el rendiment de la reacció, tot i que la presència de calci sí que el disminueix.
- La presència d'elevades quantitats de ST i matèria orgànica a la fracció líquida digerida de purí vaquí interfereix en la formació de l'estruvita, pel que és necessari sotmetre-la a un tractament previ de centrifugació. La centrifugació de la fracció líquida digerida del purí vaquí redueix el contingut de fosfats a la solució, pel que és convenient sotmetre-la a un pre-tractament que permeti mantenir els fosfats a la fracció líquida o afegir els fosfats com a reactiu per l'obtenció d'estruvita.
- S'ha dissenyat, construït, i posat en marxa amb èxit un reactor en continu per la formació d'estruvita.
- El procés d'obtenció d'estruvita en continu produeix cristalls de més longitud que la reacció en discontinu, en incrementar el temps de retenció. Les eficiències d'eliminació del procés en continu han assolit el 98% pel fosfat i el 84% per l'amoni, treballant a pH 9 i amb una agitació de 100 rpm.
- L'aireació del reactor disminueix el consum de NaOH necessari per mantenir el pH de la reacció gràcies al stripping de CO₂, però el flux d'aire ascendent facilita la presència de cristalls a la zona superior del

reactor i la seva sortida amb l'efluent. A més, genera escumes que dificulten l'operació del reactor.

- Les relacions molars entre el Mg, el P i el N a la sal obtinguda indiquen la formació d'altres compostos junt amb l'estruvita, i la puresa de la sal s'ha situat al voltant del 50%, amb un contingut de carboni elemental al voltant d'un 5%. El seu contingut en metalls la fa adequada pel seu ús com a fertilitzant.
- La nova estratègia de gestió de la FLD mitjançant precipitació d'estruvita es presenta com una alternativa econòmicament atractiva, si s'assoleixen els rendiments esperats, i l'estruvita generada és de la qualitat requerida per entrar al mercat dels fertilitzants. A més, permetria la reducció del 80% de la SAU necessària per l'aplicació de la FLD.
- S'ha dimensionat i construït una planta pilot a la granja, que es troba actualment en funcionament.

5 TREBALLS FUTURS

Com a futurs treballs dirigits a millorar el funcionament del procés, seria recomanable estudiar amb més detall l'efecte de l'aireació sobre el consum de sosa, l'eficiència en la recuperació d'estruvita i la formació d'escumes; així com avaluar diferents pretractaments físicoquímics (ultrasons, microones o alta pressió i temperatura) o biològics (aireació) que permetin augmentar la quantitat de fosfat present al sobrenedant després de la centrifugació de la FLD de purí aquí.

Els resultats obtinguts han de ser contrastats a la planta pilot a la granja que permeti ajustar els paràmetres de funcionament, el cost d'operació i els nivells de producció i qualitat de l'estruvita.

6 BIBLIOGRAFIA

AGÈNCIA CATALANA DE L'AIGUA (ACA) (2005). *Caracterització de masses d'aigua i anàlisi del risc d'incompliment dels objectius de la directiva marc de l'aigua (2000/60/CE) a Catalunya (conques intra i intercomunitàries)*. Generalitat de Catalunya, Departament de Medi Ambient i Habitatge.

Babot, D.; Andrés, N.; Peña, L.; Chávez, E. (2004). *Tècniques de gestió medi ambiental en producció porcina*. Projecte Trama. Departament de producció animal. Escola Tècnica d'Enginyeria Agrària. Universitat de Lleida. Lleida.

Bonmatí, A. (2001). *Usos de l'energia tèrmica per a la millora del procés de digestió anaeròbia de purins de porc i per a la recuperació de productes d'interès*. *Tesi doctoral*. Universitat de Lleida, Lleida, p. 141.

Bonmatí, A. i Flotats, X. (2003a). "Air stripping of ammonia from pig slurry: characterisation and feasibility as a pre- or post- treatment to mesophilic anaerobic digestion". *Waste Management*, vol. 23, núm. 3. Pàg. 261-272.

Bonmatí, A. i Flotats, X. (2003b). "Pig slurry concentration by vacuum evaporation: influence of previous mesophilic anaerobic process". *Journal of the Air and Waste Management Association*, vol. 53, núm. 1. Pàg. 21-31.

Bonmatí i Magri (2008). *Les tecnologies aplicables en el tractament dels purins: un element clau per millorar la seva gestió*. En *Informe per a la millora de la gestió dels purins porcíns a Catalunya*. Editora Teira Esmatges, M. Rosa. Generalitat de Catalunya.

Boixadera, J.; Sió, J.; Àlamos, M.; Torres, E. (2000). *Manual del Codi de Bones Pràctiques Agràries: Nitrogen*. Generalitat de Catalunya, Departament d'Agricultura, Ramaderia i Pesca. Lleida-Barcelona.

Campos Pozuelo, E. (2001) *Optimización de la digestión anaerobia de purines de cerdo mediante codigestión con residuos orgánicos de la industria agroalimentaria*. Lleida.

Campos Pozuelo, E.; Illa Alibés, J.; Magrí Aloy, A.; Palatsi Cívit, J.; Solé Mauri, F.; Flotats Ripoll, X. (2004) *Guia dels tractaments de les dejeccions ramaderes*. Lleida.

Çelen, I.; Buchanana, J.R.; Burns, R. T.; Robinson, R.; Ramanbet, D. R. (2007). "Using a chemical equilibrium model to predict amendments required to precipitate phosphorous as struvite in liquid swine manure" *Water Research* 41. Pàg. 1689-1696.

Çelen, I.; Türker, M. (2001). "Recovery of Ammonia as Struvite from Anaerobic Digester Effluents", *Environmental Technology*, 22:11. Pàg. 1263-1272

CONSORCI DE GESTIÓ DE LA FERTILITZACIÓ AGRÀRIA DE CATALUNYA (GESFER). (2011) *Tractaments de dejeccions ramaderes a granja en zones d'alta densitat*. X Congrés Internacional de porcí EUROPORC. Vic.

Doyle, J.; Parsons, S. (2002) "Struvite formation, control and recovery" *Water Research* 36. Pàg. 3925-3940.

Evans, M. J. i Rosenthal, J. S. (2005). *Probabilidad y estadística*. Ed. Reverte.

Flotats, X., Bonmatí, A., Campos, E., Teira, M.R. (2000). El proceso de secado de purines en el marco de gestión integral de residuos ganaderos. *Residuos* 53. Pàg. 40-46.

Güngör, K.; Karthikeyan, K. G. (2008) "Phosphorus forms and extractability in dairy manure: A case study for Wisconsin on-farm anaerobic digesters" *Bioresource Technology*, 99. Pag. 425-436.

Huang, H.; Xu, C.; Zhang, W. . (2011) "Removal of nutrients from piggery wastewater using struvite precipitation and pyrogenation technology" *Bioresource Technology* 102. Pàg. 2523-2528.

Iguácel Soteras, F.; Yagüe Carrasco, M. R. (2007) "Evaluación de costes de sistemas y equipos de aplicación de purín". *Informaciones Técnicas del Departamento de Agricultura y Alimentación del Gobierno de Aragón*, 178. Pàg 2-15.

INSTITUT CATALÀ DE L'ENERGIA (ICAEN). (2008). *Producció de biogàs per digestió anaeròbia*. Generalitat de Catalunya.

Jaffer, Y.; Clark, T.A.; Pearce, P.; Parsons, S.A. (2002) "Potential phosphorus recovery by struvite formation" *Water Research* 36. Pàg. 1834-1842.

Jin, Y.; Hu, Z.; Wen, Z. (2009) "Enhancing anaerobic digestibility and phosphorus recovery of dairy manure through microwave-based thermochemical pretreatment" *Water Research* 43. Pàg. 3493-3502.

Kim, D.; Kim, J.; Ryu, H.; Lee, S. (2009) "Effect of mixing on spontaneous struvite precipitation from semiconductor wastewater" *Bioresouce Technology* 100. Pàg. 74-78.

Le Corre, K.; Valsami-Jones, E.; Hobbs, P.; Parsons, S.A. (2005) "Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity" *Journal of Crystal Growth* 283. Pàg. 514-522.

Mangado, J. M.; Sanz, A.; Soret, B. (2006). "Producción de purines en vacuno de leche." *Navarra Agraria*, 157. Pàg. 41-48.

Martínez-Suller, Luis (2008). "Caracterización del purín de bovino y porcino en la región de Lombardía (Italia): relación entre propiedades físico químicas y valor fertilizante". *Cría y Salud. Porcino*, 21. Pàg. 38-45.

Moerman, W.; Carballa, M.; Vandekerckhove, A.; Derycke, D.; Verstraete, W. (2009) "Phosphate removal in agro-industry: Pilot- and full-scale operational considerations of struvite crystallization" *Water Research* 43. Pàg. 1887-1892.

Münch, E. V.; Barr, K. (2001) "Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams" *Water Research* 35. Pàg. 151-159.

Navés, J.; Torres, M. C. (1999) "Composició fisicoquímica i valor fertilitzant del purí de porc procedent d'explotacions porcínes de la comarca del Pla d'Urgell" *Dossiers Agraris* 5. Pàg. 41-60.

Nelson, N. O.; Mikkelsen, R. L.; Hesterberg, D. L. (2003) "Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant" *Bioresource Technology* 89..Pàg. 229-236.

NYSERDA (NEW YORK STATE ENERGY RESEARCH AND DEVELOPMENT AUTHORITY). (2006) *Struvite recovery from digested dairy manure and regional manure anaerobic digestion study*.

Pastor, L. (2006) *Investigations on the Recovery of Phosphorus from Wastewater by Crystallization*. Dissertation.com. Florida.

Pastor, L.; Mangin, D.; Barat, R.; Seco, A. (2008) "A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: Conditions influencing the process" *Bioresource Technology* 99. Pàg. 6285-6291.

Pastor, L.; Mangin, D.; Ferrer, J.; Seco, A. (2010) "Struvite formation from de supernatants of an anaerobic digestion plant" *Bioresource Technology* 101..Pàg. 118-125.

Quintana, M. ; Sánchez, E.; Colmenarejo, M. F.; Barrera, J.; García, G.; Borja, R. (2005) "Kinetics of phosphorus removal and struvite formation by the utilization of by-product of magnesium oxide production" *Chemical Engineering Journal* 111. Pàg. 45-52.

Quintana, M.; Colmenarejo, M. F.; Barrera, J.; Sánchez, E.; García, G.; Travieso, L.; Borja, R. (2008) "Removal of phosphorous through struvite precipitation using a by-product of magnesium oxide production (BMP): Effect of the mode of BMP preparation" *Chemical Engineering Journal* 136. Pàg. 204-209.

Ronteltap, M.; Maurer, M.; Gujer, W. (2007) "The behaviour of pharmaceuticals and heavy metals during struvite precipitation in urine" *Water Research* 41. Pàg. 1859-1868.

Schuilung, R.D.; Andrade, A. (1999) "Recovery of struvite from calf manure" *Environmental Technology* 20. Pàg. 765-768.

Stratful, I.; Scrimshaw, M. D.; Lester, J. N. (2001) "Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate" *Water Research* 35. Pàg. 4191-4199.

Suzuki, K.; Tanaka, Y.; Osada, T. Waki, M. (2002) "Removal of phosphate, magnesium and calcium from swine wastewater through crystallization enhanced by aeration" *Water Research* 36. Pàg. 2991-2998.

Suzuki, K.; Tanaka, Y.; Kuroda, K.; Hanajima, D.; Fukumoto, Y.; Yasuda, T.; Waki, M. (2007) "Removal and recovery of phosphorous from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device" *Bioresource Technology* 98. Pàg. 1573-1578.

Teira Esmatges, M. Rosa. (2008) *Informe per a la millora de la gestió dels purins porcíns a Catalunya*. Generalitat de Catalunya. Hospitalet de Llobregat.

Türker, M; Çelen, I. (2007) "Removal of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents and recycling of magnesium and phosphate" *Water Bioresource Technology* 98. Pàg. 1529-1534.

Ubach, N.; Teira, R.M. (2011) "El cicle del nitrogen". Web RuralCat

Uludag-Demirer, S.; Demirer, G. N.; Chen, S. (2005) "Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation". *Process Biochemistry* 40. Pàg. 3667-3674.

Uludag-Demirer, S.; Demirer, G. N.; Frear, C.; Chen, S. (2008) "Anaerobic digestion of dairy manure with enhanced ammonia removal". *Journal of Environmental Management* 86. Pàg. 193-200.

Uludag-Demirer, S.; Othman, M. (2009) "Removal of ammonium and phosphate from supernatant of anaerobically digested waste activated sludge by chemical precipitation". *Bioresource Technology* 100. Pàg. 3236-3244.

Valsami-Jones, Eugenia. (2004) *Phosphorus in Environmental Technologies. Principles and Applications*. IWA Publishing. Londres.

Yetilmezsoy, K.; Sapci-Zengin, Z. (2009) "Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer". Journal of Hazardous Materials 166. Pàg. 260-269.

Normativa

DECRET 136/2009, d'1 de setembre, d'aprovació del programa d'actuació aplicable a les zones vulnerables en relació amb la contaminació de nitrats que procedeixen de fonts agràries i de gestió de les dejeccions ramaderes (DOGC núm. 5457 - 03/09/2009).

ACORD GOV/128/2009, de 28 de juliol, de revisió i designació de noves zones vulnerables en relació amb la contaminació per nitrats procedents de fonts agràries. (DOGC núm. 5435 - 04/08/2009)

REAL DECRETO 824/2005, de 8 de julio, sobre productos fertilizantes. (BOE núm. 171 – 19/7/2005)

DECRET 476/2004, de 28 de desembre, pel qual es designen noves zones vulnerables en relació amb la contaminació de nitrats procedents de fonts agràries (DOGC núm. 4292 - 31/12/2004)

DECRET 220/2001, d'1 d'agost de 2001, de gestió de les dejeccions ramaderes. (DOGC núm. 3447 - 7/8/2001)

DECRET 283/1998, de 21 d'octubre de 1998, de designació de les zones vulnerables en relació amb la contaminació de nitrats procedents de fonts agràries. (DOGC núm. 2760 – 6/11/1998)

Llocs web

Departament d'Agricultura, Ramaderia, Pesca, Alimentació i Medi Natural
<http://www20.gencat.cat/portal/site/DAR> (consultada el setembre de 2011)

RuralCat
<http://www.ruralcat.org> (consultada el setembre de 2011)

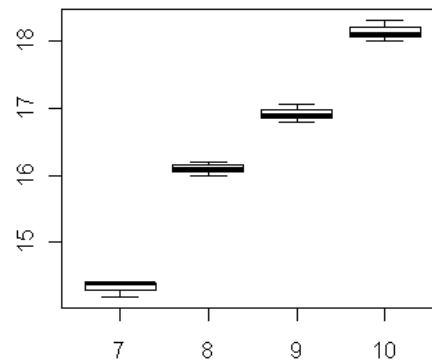
7 ANNEX

Anàlisi estadístic dels resultats

ASSAIGS EN DISCONTINU AMB SOLUCIÓ SINTÈTICA

pH - Consum Sosa

		Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
pH		3	22.887	7.6291	488.26	2.138e-09 ***
Residuals	8	0.125	0.0156			



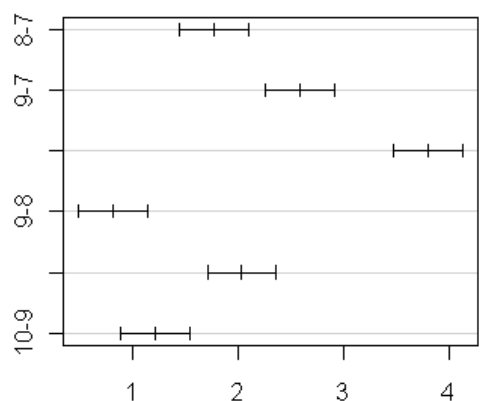
Tukey multiple comparisons of means
95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = Sosa ~ as.factor(pH), data = SSpH)

\$`as.factor(pH)`

	diff	lwr	upr	p adj
8-7	1.7666667	1.439828	2.093505	0.0000006
9-7	2.5833333	2.256495	2.910172	0.0000000
10-7	3.8000000	3.473161	4.126839	0.0000000
9-8	0.8166667	0.489828	1.143505	0.0002009
10-8	2.0333333	1.706495	2.360172	0.0000002
10-9	1.2166667	0.889828	1.543505	0.0000106

95% family-wise confidence level



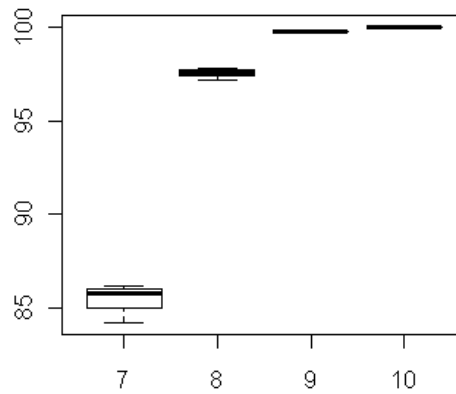
Differences in mean levels of as.factor(pH)

ANOVA: Diferència entre els valors significativa.

Tukey: Tots els valors són significativament diferents.

pH - % Eliminació Fosfat

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
pH	3	429.14	143.048	488.26	2.138e-09 ***
Residuals	8	2.34	0.293		

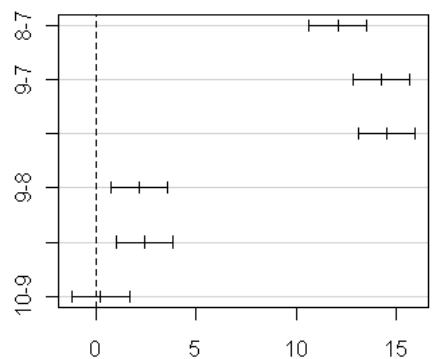


Tukey multiple comparisons of means
95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = ElimFosfat ~ as.factor(pH), data = SSpH)

\$`as.factor(pH)`				
	diff	lwr	upr	p adj
8-7	12.086667	10.6713986	13.501935	0.0000000
9-7	14.283333	12.8680652	15.698601	0.0000000
10-7	14.533333	13.1180652	15.948601	0.0000000
9-8	2.196667	0.7813986	3.611935	0.0047945
10-8	2.446667	1.0313986	3.861935	0.0024495
10-9	0.250000	-1.1652681	1.665268	0.9395432

95% family-wise confidence level



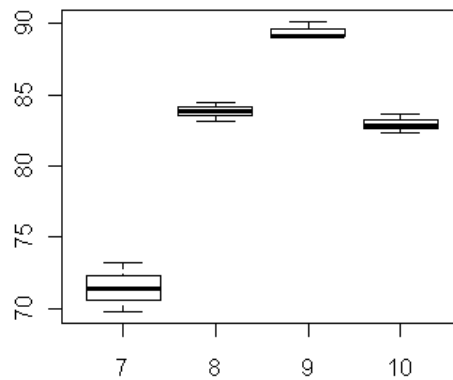
Differences in mean levels of as.factor(pH)

ANOVA: Diferència entre els valors significativa

Tukey: Els valors són significativament diferents excepte entre l'assaig a pH 9 i l'assaig a pH 10.

pH - % Eliminació Amoni

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
pH	3	511.41	170.470	162.97	1.642e-07 ***
Residuals	8	8.37	1.046		



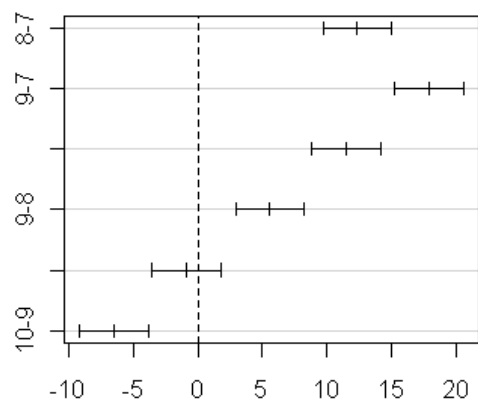
Tukey multiple comparisons of means
95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = ElimAmoni ~ as.factor(pH), data = SSpH)

\$`as.factor(pH)`

	diff	lwr	upr	p adj
8-7	12.373333	9.699162	15.047505	0.0000020
9-7	17.966667	15.292495	20.640838	0.0000001
10-7	11.483333	8.809162	14.157505	0.0000036
9-8	5.593333	2.919162	8.267505	0.0006956
10-8	-0.890000	-3.564172	1.784172	0.7182875
10-9	-6.483333	-9.157505	-3.809162	0.0002490

95% family-wise confidence level



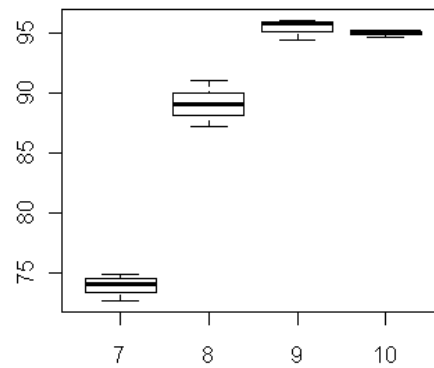
Differences in mean levels of as.factor(pH)

ANOVA: Diferència entre els valors significativa

Tukey: Els valors són significativament diferents excepte entre l'assaig a pH 8 i l'assaig a pH 10.

pH - % Eliminació Magnesi

		Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
pH		3	914.42	304.808	216.69	5.349e-08 ***
Residuals	8	11.25	1.407			

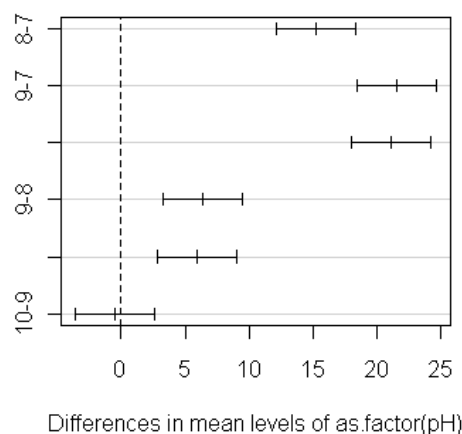


Tukey multiple comparisons of means
95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = ElimMg ~ as.factor(pH), data = SSpH)

	diff	lwr	upr	p adj
8-7	15.2233333	12.122238	18.324429	0.0000013
9-7	21.5766667	18.475571	24.677762	0.0000001
10-7	21.1300000	18.028904	24.231096	0.0000001
9-8	6.3533333	3.252238	9.454429	0.0008007
10-8	5.9066667	2.805571	9.007762	0.0013047
10-9	-0.4466667	-3.547762	2.654429	0.9654699

95% family-wise confidence level

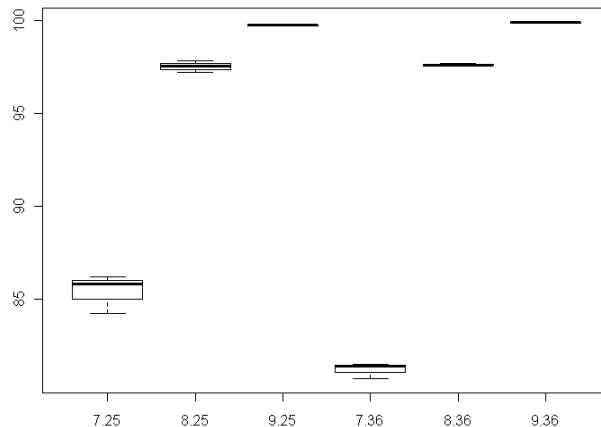


ANOVA: Diferència entre els valors significativa

Tukey: Els valors són significativament diferents excepte entre l'assaig a pH 9 i l'assaig a pH 10.

Temperatura - % Eliminació Fosfat

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
as.factor(pH)	2	956.33	478.17	2135.359	4.839e-16 ***
as.factor(Temp.)	1	7.76	7.76	34.662	7.395e-05 ***
as.factor(pH):as.factor(Temp.)	2	18.62	9.31	41.577	4.023e-06 ***
Residuals	12	2.69	0.22		



Tukey multiple comparisons of means
95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = ElimFosfat ~ as.factor(pH) * as.factor(Temp.), data = SST)

\$`as.factor(pH)`

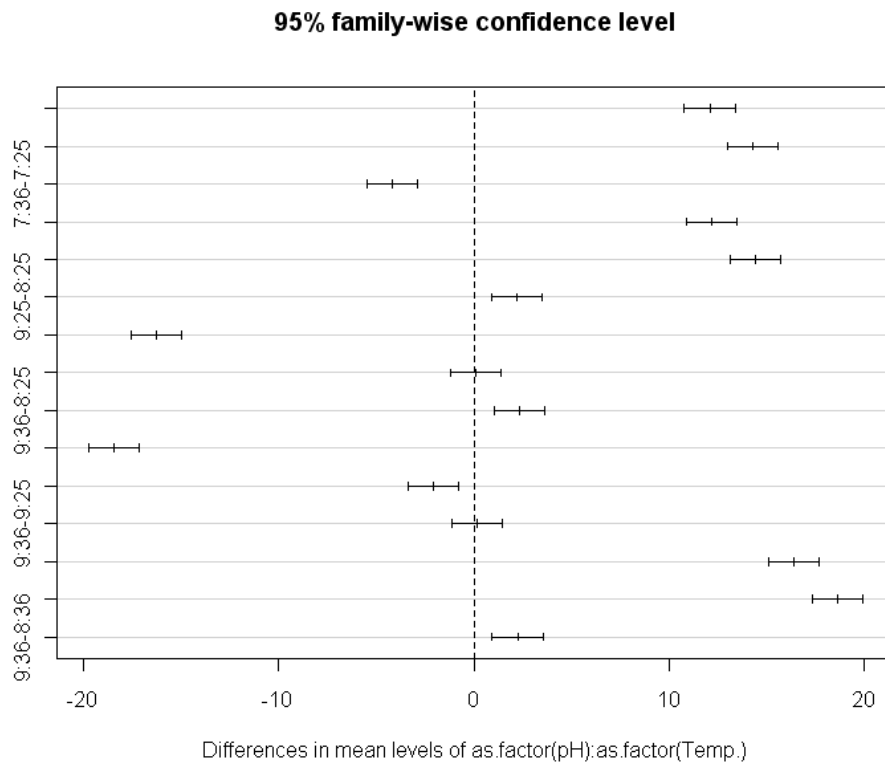
	diff	lwr	upr	p adj
8-7	14.233333	13.504452	14.962215	0e+00
9-7	16.451667	15.722785	17.180548	0e+00
9-8	2.218333	1.489452	2.947215	9e-06

\$`as.factor(Temp.)`

	diff	lwr	upr	p adj
36-25	-1.313333	-1.799368	-0.8272982	7.4e-05

\$`as.factor(pH):as.factor(Temp.)`

	diff	lwr	upr	p adj
8:25-7:25	12.0866667	10.7888656	13.3844677	0.0000000
9:25-7:25	14.2833333	12.9855323	15.5811344	0.0000000
7:36-7:25	-4.1900000	-5.4878011	-2.8921989	0.0000018
8:36-7:25	12.1900000	10.8921989	13.4878011	0.0000000
9:36-7:25	14.4300000	13.1321989	15.7278011	0.0000000
9:25-8:25	2.1966667	0.8988656	3.4944677	0.0010986
7:36-8:25	-16.2766667	-17.5744677	-14.9788656	0.0000000
8:36-8:25	0.1033333	-1.1944677	1.4011344	0.9997597
9:36-8:25	2.3433333	1.0455323	3.6411344	0.0006185
7:36-9:25	-18.4733333	-19.7711344	-17.1755323	0.0000000
8:36-9:25	-2.0933333	-3.3911344	-0.7955323	0.0016639
9:36-9:25	0.1466667	-1.1511344	1.4444677	0.9986911
8:36-7:36	16.3800000	15.0821989	17.6778011	0.0000000
9:36-7:36	18.6200000	17.3221989	19.9178011	0.0000000
9:36-8:36	2.2400000	0.9421989	3.5378011	0.0009255

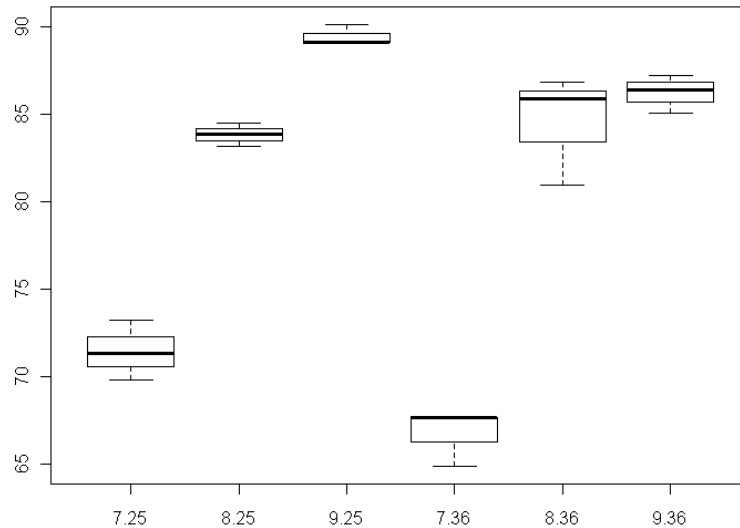


ANOVA: Diferència entre els valors pH*Temp. significativa

Tukey: Els valors són significativament diferents, excepte entre l'assaig a pH 8 a 25 i a 36°C i entre l'assaig a pH 9 a 25 i a 36°C.

Temperatura - % Eliminació Amoni

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
as.factor(pH)	2	1183.40	591.70	202.8420	5.623e-10 ***
as.factor(Temp.)	1	26.14	26.14	8.9599	0.01121 *
as.factor(pH):as.factor(Temp.)	2	23.64	11.82	4.0512	0.04525 *
Residuals	12	35.00	2.92		



Tukey multiple comparisons of means
95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = ElimAmoni ~ as.factor(pH) * as.factor(Temp.), data = SST)

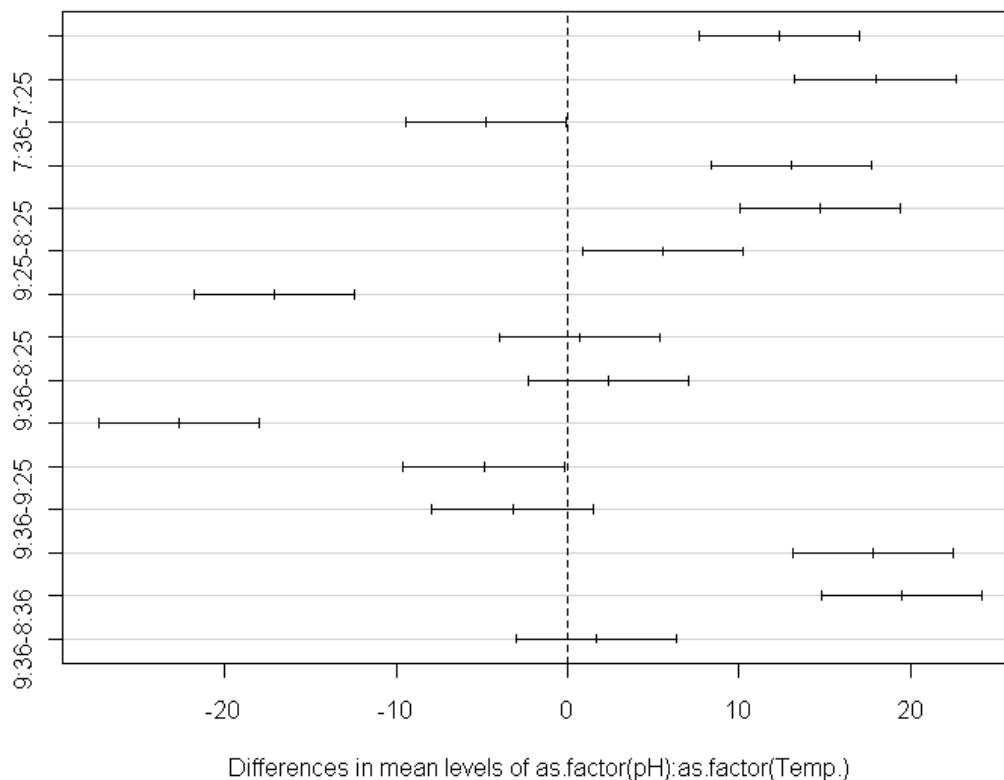
```
$`as.factor(pH)`
      diff      lwr      upr    p adj
8-7 15.093333 12.462616 17.72405 0.0000000
9-7 18.726667 16.095950 21.35738 0.0000000
9-8  3.633333  1.002616  6.26405 0.0081163
```

```
$`as.factor(Temp.)`
      diff      lwr      upr    p adj
36-25 -2.41 -4.164223 -0.6557771 0.0112051
```

```
$`as.factor(pH):as.factor(Temp.)`
      diff      lwr      upr      p adj
8:25-7:25 12.373333  7.6892431 17.05742357 0.0000149
9:25-7:25 17.966667 13.2825764 22.65075690 0.0000003
7:36-7:25 -4.730000 -9.4140902 -0.04590977 0.0473160
8:36-7:25 13.083333  8.3992431 17.76742357 0.0000083
9:36-7:25 14.756667 10.0725764 19.44075690 0.0000023
9:25-8:25  5.593333  0.9092431 10.27742357 0.0166459
7:36-8:25 -17.103333 -21.7874236 -12.41924310 0.0000005
8:36-8:25  0.710000 -3.9740902  5.39409023 0.9947923
9:36-8:25  2.383333 -2.3007569  7.06742357 0.5510031
7:36-9:25 -22.696667 -27.3807569 -18.01257643 0.0000000
8:36-9:25 -4.883333 -9.5674236 -0.19924310 0.0393321
```

9:36-9:25	-3.210000	-7.8940902	1.47409023	0.2647071
8:36-7:36	17.813333	13.1292431	22.49742357	0.0000003
9:36-7:36	19.486667	14.8025764	24.17075690	0.0000001
9:36-8:36	1.673333	-3.0107569	6.35742357	0.8288799

95% family-wise confidence level

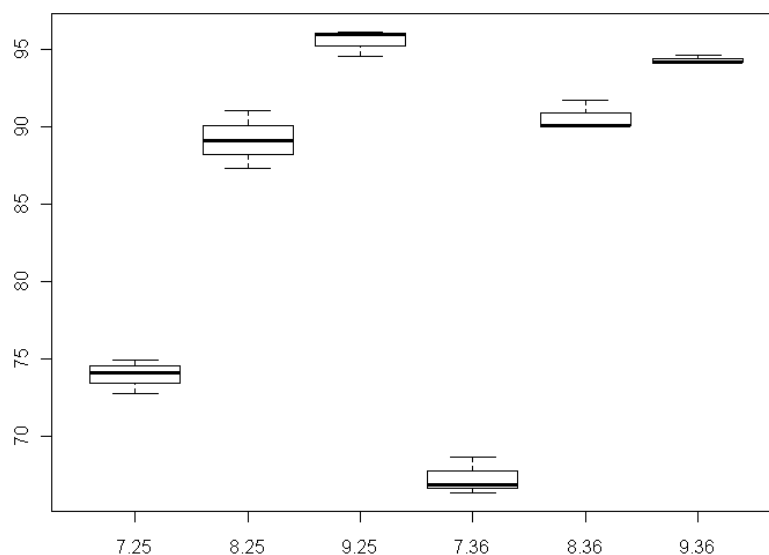


ANOVA: Diferència entre els valors pH*Temp. significativa

Tukey: Els valors són significativament diferents, excepte entre l'assaig a pH 8 a 25 i a 36°C i entre l'assaig a pH 9 a 25 i a 36°C.

Temperatura - % Eliminació Magnesi

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
as.factor(pH)	2	1973.95	986.97	739.737	2.713e-13 ***
as.factor(Temp.)	1	20.10	20.10	15.063	0.0021833 **
as.factor(pH):as.factor(Temp.)	2	51.17	25.58	19.175	0.0001833 ***
Residuals	12	16.01	1.33		



Tukey multiple comparisons of means
95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = ElimMg ~ as.factor(pH) * as.factor(Temp.), data = SST)

\$`as.factor(pH)`

	diff	lwr	upr	p adj
8-7	19.275	17.495831	21.054169	0.00e+00
9-7	24.295	22.515831	26.074169	0.00e+00
9-8	5.020	3.240831	6.799169	1.93e-05

\$`as.factor(Temp.)`

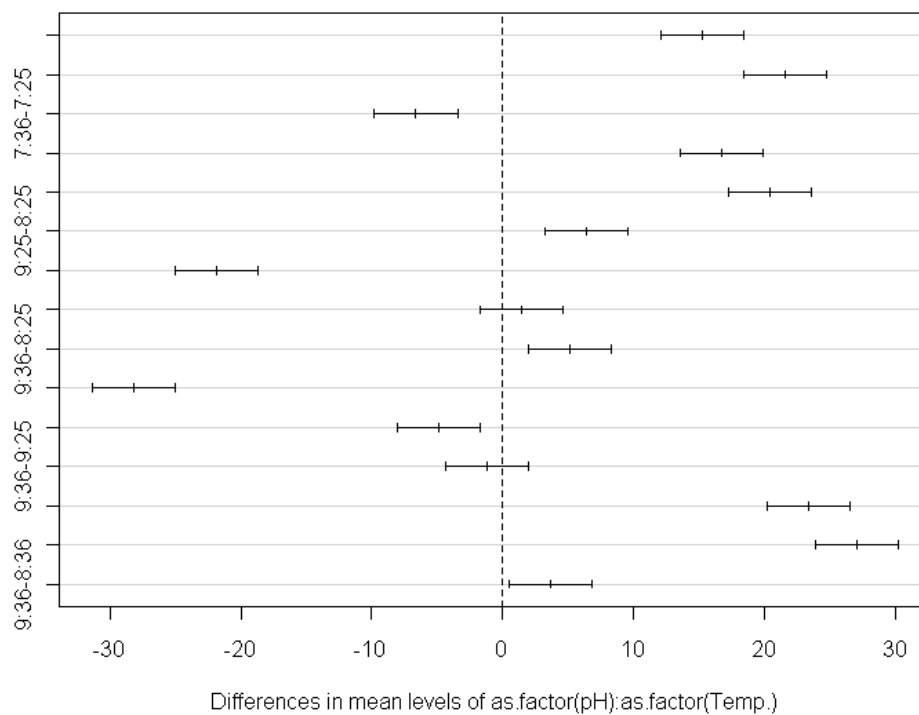
	diff	lwr	upr	p adj
36-25	-2.113333	-3.299724	-0.9269426	0.0021833

\$`as.factor(pH):as.factor(Temp.)`

	diff	lwr	upr	p adj
8:25-7:25	15.223333	12.0554569	18.391210	0.0000000
9:25-7:25	21.576667	18.4087903	24.744543	0.0000000
7:36-7:25	-6.626667	-9.7945431	-3.458790	0.0001561
8:36-7:25	16.700000	13.5321236	19.867876	0.0000000
9:36-7:25	20.386667	17.2187903	23.554543	0.0000000
9:25-8:25	6.353333	3.1854569	9.521210	0.0002337
7:36-8:25	-21.850000	-25.0178764	-18.682124	0.0000000

8:36-8:25	1.476667	-1.6912097	4.644543	0.6331499
9:36-8:25	5.163333	1.9954569	8.331210	0.0015224
7:36-9:25	-28.203333	-31.3712097	-25.035457	0.0000000
8:36-9:25	-4.876667	-8.0445431	-1.708790	0.0024597
9:36-9:25	-1.190000	-4.3578764	1.977876	0.7991913
8:36-7:36	23.326667	20.1587903	26.494543	0.0000000
9:36-7:36	27.013333	23.8454569	30.181210	0.0000000

95% family-wise confidence level

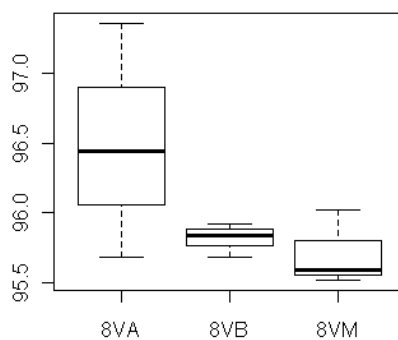


ANOVA: Diferència entre els valors pH*Temp. significativa

Tukey: Els valors són significativament diferents, excepte entre l'assaig a pH 8 a 25 i a 36°C i entre l'assaig a pH 9 a 25 i a 36°C.

Velocitat agitació - % Eliminació Fosfat

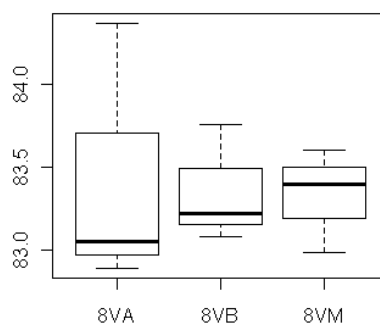
	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
velocitat	2	1.0867	0.54334	2.0479	0.2099
Residuals	6	1.5919	0.26532		



Diferència entre els valors no significativa

Velocitat agitació - % Eliminació Amoni

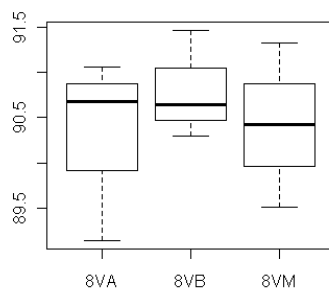
	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
velocitat	2	0.01976	0.009878	0.0333	0.9674
Residuals	6	1.77760	0.296267		



Diferència entre els valors no significativa

Velocitat agitació - % Eliminació Magnesi

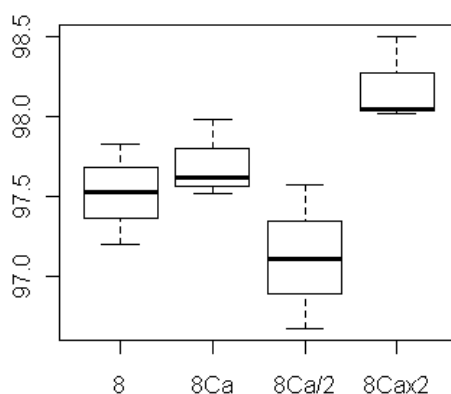
	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
velocitat	2	0.4130	0.20648	0.2808	0.7646
Residuals	6	4.4119	0.73531		



Diferència entre els valors no significativa

Alcalinitat CaCO_3 - % Eliminació Fosfat

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
pH	3	1.76457	0.58819	5.4365	0.02476 *
Residuals	8	0.86553	0.10819		



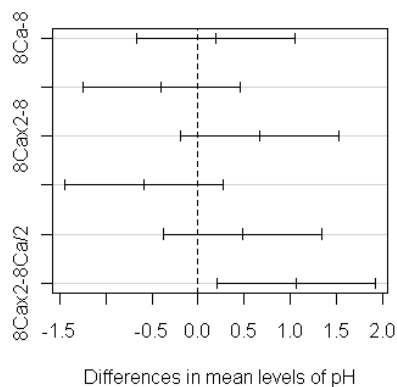
Tukey multiple comparisons of means
95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = ElimFosfat ~ pH, data = SSCCa)

\$pH

	diff	lwr	upr	p adj
8Ca-8	0.1866667	-0.6733767	1.0467100	0.8961747
8Ca/2-8	-0.3966667	-1.2567100	0.4633767	0.4919978
8Cax2-8	0.6700000	-0.1900434	1.5300434	0.1354056
8Ca/2-8Ca	-0.5833333	-1.4433767	0.2767100	0.2105331
8Cax2-8Ca	0.4833333	-0.3767100	1.3433767	0.3398199
8Cax2-8Ca/2	1.0666667	0.2066233	1.9267100	0.0172982

95% family-wise confidence level

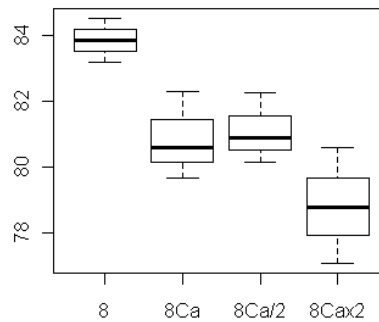


ANOVA: Diferència entre els valors significativa

Tukey: Els valors només són significativament diferents entre l'assaig a pH 8 amb el doble d'alcalinitat i l'assaig amb la meitat d'alcalinitat.

Alcalinitat CaCO_3 - % Eliminació Amoni

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
pH	3	38.167	12.7224	7.9599	0.008722 **
Residuals	8	12.786	1.5983		

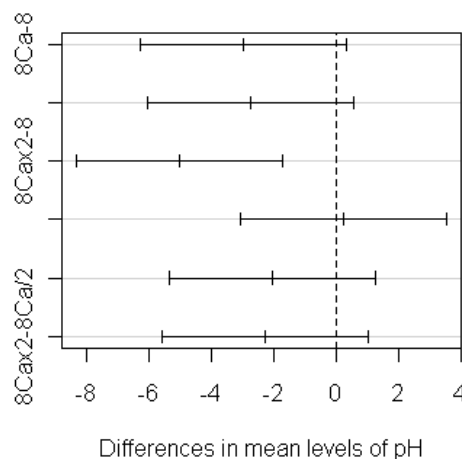


Tukey multiple comparisons of means
95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = ElimAmoni ~ pH, data = SSCCa)

\$pH	diff	lwr	upr	p adj
8Ca-8	-2.9833333	-6.288959	0.3222927	0.0776846
8Ca/2-8	-2.7400000	-6.045626	0.5656260	0.1083093
8Cax2-8	-5.0133333	-8.318959	-1.7077073	0.0055143
8Ca/2-8Ca	0.2433333	-3.062293	3.5489594	0.9950134
8Cax2-8Ca	-2.0300000	-5.335626	1.2756260	0.2756653
8Cax2-8Ca/2	-2.2733333	-5.578959	1.0322927	0.2021520

95% family-wise confidence level

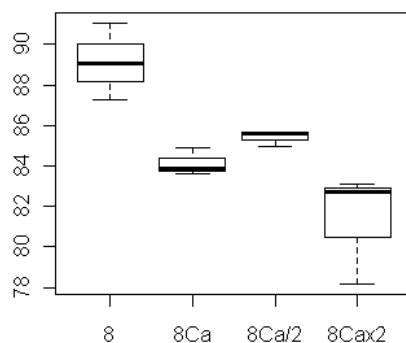


ANOVA: Diferència entre els valors significativa

Tukey: Els valors només són significativament diferents entre l'assaig a pH 8 sense carbonats i l'assaig amb el doble d'alcalinitat.

Alcalinitat CaCO_3 - % Eliminació Magnesi

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
pH	3	94.232	31.4108	10.806	0.003464 **
Residuals	8	23.254	2.9067		



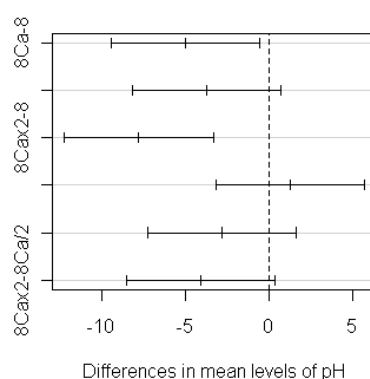
Tukey multiple comparisons of means
95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = ElimMg ~ pH, data = SSCCa)

\$pH

	diff	lwr	upr	p adj
8Ca-8	-5.006667	-9.464529	-0.5488043	0.0288450
8Ca/2-8	-3.723333	-8.181196	0.7345290	0.1052635
8Cax2-8	-7.793333	-12.251196	-3.3354710	0.0022804
8Ca/2-8Ca	1.283333	-3.174529	5.7411957	0.7944184
8Cax2-8Ca	-2.786667	-7.244529	1.6711957	0.2634278
8Cax2-8Ca/2	-4.070000	-8.527862	0.3878624	0.0740828

95% family-wise confidence level

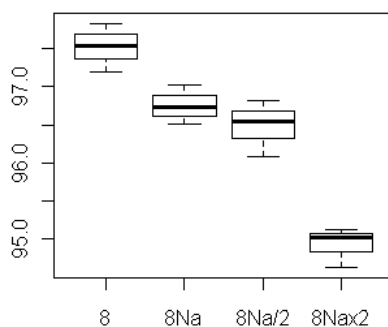


ANOVA: Diferència entre els valors significativa

Tukey: Els valors només són significativament diferents entre l'assaig a pH 8 sense carbonats i els assajos amb les alcalinitats igual a la del purí i doble.

Alcalinitat Na_2CO_3 - % Eliminació Fosfat

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
pH	3	10.6722	3.5574	38.625	4.169e-05 ***
Residuals	8	0.7368	0.0921		



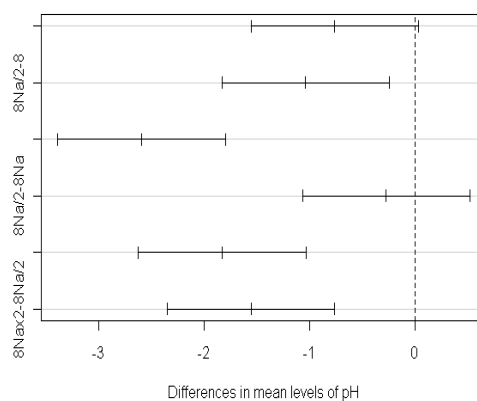
Tukey multiple comparisons of means
95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = ElimFosfat ~ pH, data = SSCNa)

\$pH

	diff	lwr	upr	p adj
8Na-8	-0.7633333	-1.556845	0.03017822	0.0593622
8Na/2-8	-1.0366667	-1.830178	-0.24315511	0.0130433
8Na/2-8	-2.5933333	-3.386845	-1.79982178	0.0000282
8Na/2-8Na	-0.2733333	-1.066845	0.52017822	0.6977396
8Na/2-8Na	-1.8300000	-2.623512	-1.03648845	0.0003541
8Na/2-8Na/2	-1.5566667	-2.350178	-0.76315511	0.0010723

95% family-wise confidence level

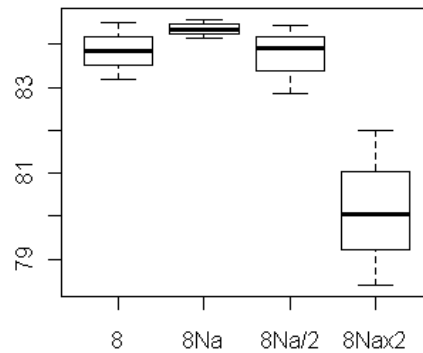


ANOVA: Diferència entre els valors significativa

Tukey: Els valors són significativament diferents excepte entre l'assaig a pH 8 amb l'alcalinitat del purí i els assaigs sense carbonats, i amb la meitat d'alcalinitat.

Alcalinitat Na_2CO_3 - % Eliminació Amoni

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
pH	3	33.715	11.2383	10.208	0.004136 **
Residuals	8	8.807	1.1009		



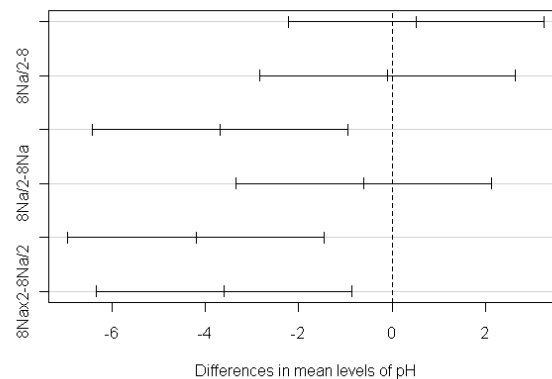
Tukey multiple comparisons of means
95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = ElimAmoni ~ pH, data = SSCNa)

\$pH

	diff	lwr	upr	p adj
8Na-8	0.5166667	-2.226817	3.2601499	0.9282570
8Na/2-8	-0.0966667	-2.840150	2.6468165	0.9994410
8Na x2-8	-3.6933333	-6.436817	-0.9498501	0.0110345
8Na/2-8Na	-0.6133333	-3.356817	2.1301499	0.8880760
8Na x2-8Na	-4.2100000	-6.953483	-1.4665168	0.0051371
8Na x2-8Na/2	-3.5966667	-6.340150	-0.8531835	0.0127946

95% family-wise confidence level

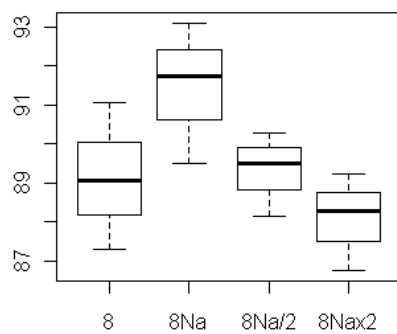


ANOVA: Diferència entre els valors significativa

Tukey: Els valors només són significativament diferents entre l'assaig a pH 8 amb el doble d'alcalinitat i els altres tres assaigs.

Alcalinitat Na_2CO_3 - % Eliminació Magnesi

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
pH	3	17.865	5.9550	2.4945	0.134
Residuals	8	19.098	2.3873		

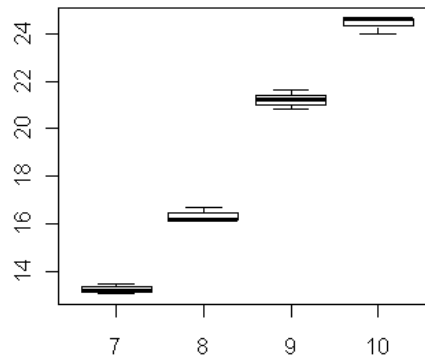


ANOVA: Diferència entre els valors no significativa

ASSAIGS EN DISCONTINU AMB FLD

pH - Consum Sosa

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
pH	3	221.707	73.902	725.42	4.422e-10 ***
Residuals	8	0.815	0.102		

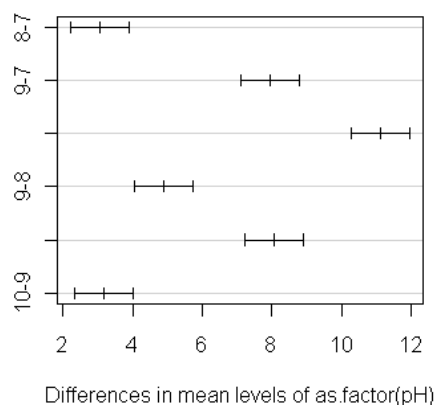


Tukey multiple comparisons of means
95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = Sosa ~ as.factor(pH), data = FLD)

\$`as.factor(pH)`	diff	lwr	upr	p adj
8-7	3.066667	2.232107	3.901226	1.17e-05
9-7	7.950000	7.115441	8.784559	0.00e+00
10-7	11.133333	10.298774	11.967893	0.00e+00
9-8	4.883333	4.048774	5.717893	3.00e-07
10-8	8.066667	7.232107	8.901226	0.00e+00
10-9	3.183333	2.348774	4.017893	8.80e-06

95% family-wise confidence level

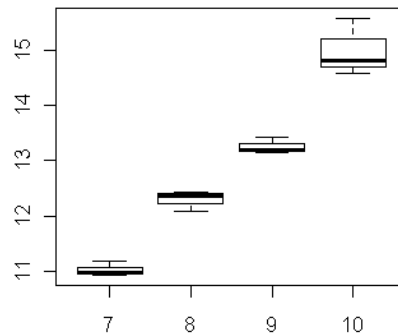


ANOVA: les diferències són significatives

Tukey: els valors són significativament diferents entre tots els resultats

pH - Quantitat estruvita

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
pH	3	25.0118	8.3373	98.297	1.185e-06 ***
Residuals	8	0.6785	0.0848		

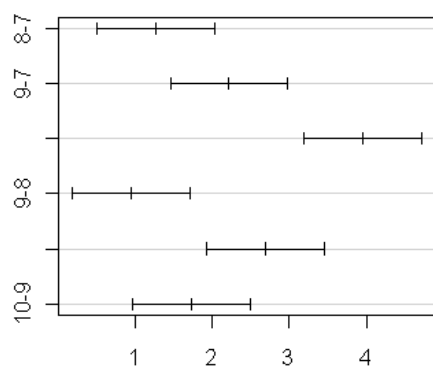


Tukey multiple comparisons of means
95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = Estruvita ~ as.factor(pH), data = FLD)

\$`as.factor(pH)`	diff	lwr	upr	p adj
8-7	1.2666667	0.5051770	2.028156	0.0031258
9-7	2.2200000	1.4585103	2.981490	0.0000657
10-7	3.9566667	3.1951770	4.718156	0.0000008
9-8	0.9533333	0.1918436	1.714823	0.0164510
10-8	2.6900000	1.9285103	3.451490	0.0000157
10-9	1.7366667	0.9751770	2.498156	0.0003828

95% family-wise confidence level



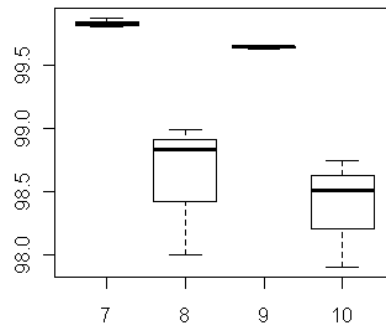
Differences in mean levels of as.factor(pH)

ANOVA: les diferències són significatives

Tukey: els valors són significativament diferents entre tots els resultats

pH - % Eliminació Fosfats

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
pH	3	4.7129	1.57097	13.276	0.001793 **
Residuals	8	0.9467	0.11833		

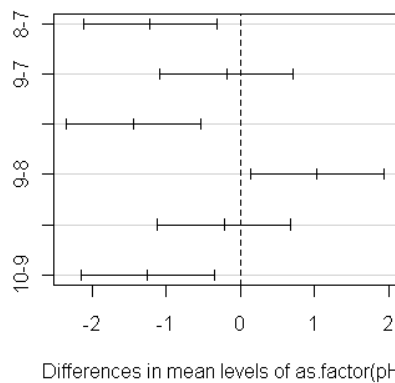


Tukey multiple comparisons of means
95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = ElimFosfat ~ as.factor(pH), data = FLD)

	diff	lwr	upr	p adj
8-7	-1.2200000	-2.1194499	-0.3205501	0.0105763
9-7	-0.1866667	-1.0861166	0.7127833	0.9074613
10-7	-1.4400000	-2.3394499	-0.5405501	0.0039657
9-8	1.0333333	0.1338834	1.9327833	0.0257494
10-8	-0.2200000	-1.1194499	0.6794499	0.8600304
10-9	-1.2533333	-2.1527833	-0.3538834	0.0090709

95% family-wise confidence level

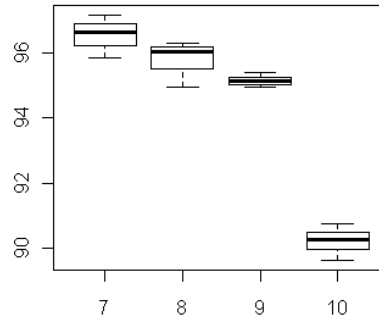


ANOVA: les diferències són significatives

Tukey: els valors són significativament diferents entre els resultats, excepte entre el % de fosfat eliminat a pH 7 i 9 i entre el pH 8 i 10.

pH - % Eliminació Amoni

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
pH	3	73.220	24.4066	75.658	3.261e-06 ***
Residuals	8	2.581	0.3226		

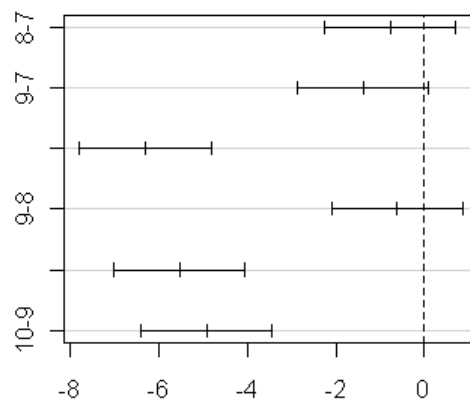


Tukey multiple comparisons of means
95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = ElimAmoni ~ as.factor(pH), data = FLD)

	diff	lwr	upr	p adj	
8-7	-0.7733333	-2.258414	0.7117472	0.3978686	
9-7	-1.3833333	-2.868414	0.1017472	0.0681358	
10-7	-6.3100000	-7.795081	-4.8249194	0.0000039	
9-8	-0.6100000	-2.095081	0.8750806	0.5792081	
10-8	-5.5366667	-7.021747	-4.0515861	0.0000105	
10-9	-4.9266667	-6.411747	-3.4415861	0.0000252	

95% family-wise confidence level



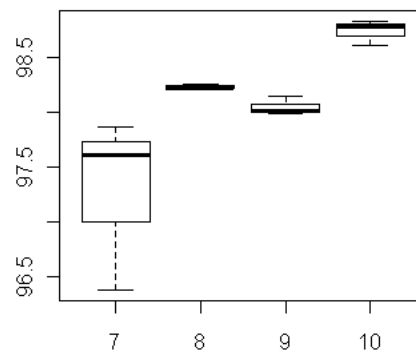
Differences in mean levels of as.factor(pH)

ANOVA: les diferències són significatives

Tukey: els valors són significativament diferents entre els resultats, excepte entre el % d'amoni eliminat a pH 7 i 8, entre pH 7 i 9 i entre el pH 8 i 9.

pH - % Eliminació Magnesi

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
pH	3	3.2366	1.07885	6.7604	0.01385 *
Residuals	8	1.2767	0.15958		



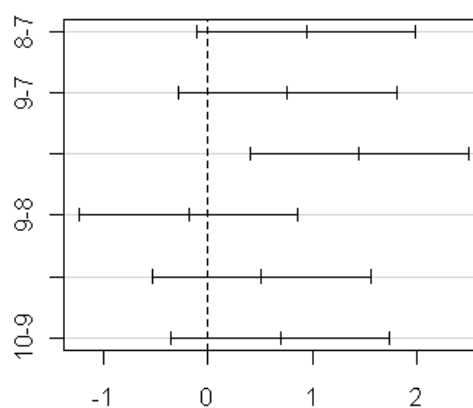
Tukey multiple comparisons of means
95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = ElimMg ~ as.factor(pH), data = FLD)

\$`as.factor(pH)`

	diff	lwr	upr	p adj
8-7	0.9400000	-0.1045211	1.9845211	0.0785924
9-7	0.7566667	-0.2878544	1.8011877	0.1723655
10-7	1.4466667	0.4021456	2.4911877	0.0093923
9-8	-0.1833333	-1.2278544	0.8611877	0.9405758
10-8	0.5066667	-0.5378544	1.5511877	0.4529294
10-9	0.6900000	-0.3545211	1.7345211	0.2270098

95% family-wise confidence level



Differences in mean levels of as.factor(pH)

ANOVA: les diferències són significatives

Tukey: els valors únicament són significativament diferents entre els resultats de % de magnesi eliminat a pH 7 i 10.